

行政院國家科學委員會

八十九年度石油暨石化產業科技學術合作研究計畫

整合型計畫

功能性高分子應用技術開發

第一冊

(共七冊)

中華民國九十年七月三十日

功能性高分子應用技術開發 第一冊(共七冊)

分項計畫一 混成樹脂之合成與應用

分項計畫二 高分子薄膜分離技術開發

分項計畫三 高分子薄膜生醫技術應用開發

石油暨石化科技產業科技學術合作
八十九年度期末報告

萃取金屬離子之混成高分子螯合劑研製
Hybridized Polymeric Chelating Agent for
Metal Ion Extraction

計畫編號：NSC 89-CPC-7-032-001

執行期間：89 年 7 月 1 日至 90 年 6 月 30 日

委託單位：中國石油股份有限公司

計畫主持人：林雲山

共同主持人：陳桂珠

執行單位：淡江大學

中華民國九十年七月二十四日

中文摘要

本計畫主要目的是將環氧樹脂引入二硫代基(dithiocarbamate group)功能化，利用 dithiocarbamate group 與金屬離子有良好的螯合能力，使環氧樹脂具有吸附金屬離子之功能。

實驗中使用二乙基三胺(diethylene triamine)與二硫化碳(carbon disulfide)在鹼性條件中反應，生成二硫代胺基甲酸鹽，兩端胺基再與環氧樹脂進行鏈延長反應，形成含 dithiocarbamate 官能基之環氧樹脂粉末。

利用紅外線光譜及核磁共振光譜鑑定含 dithiocarbamate 單體之二乙基三胺衍生物，將含 dithiocarbamate 環氧樹脂，探討在不同 pH 值下對於不同金屬 Cu^+ 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 之吸附能力，再以最佳吸附 pH 值之條件下，改變不同變數，如環氧樹脂用量,離子濃度，吸附時間，探討其不同參數下的變化，最後用 TGA，討論吸附前後對於熱安定性及抗氧化性的變化。

Abstract

Dithiocarbamate group containing compound is reactive toward metal ion chelation. It is introduced onto epoxy resin as a pendant group for potential metal ion extraction. A compound comprises both diamino and dithiocarbamate is prepared from an addition of diethylene triamine to carbon disulfide under alkaline condition. The characterizations of dithiocarbamate derivative are carried out by NMR and IR spectra. Amino group of the resulted compound reacts with epoxy resin by chain-extension, even further by cross-linking functional group. The metal ion (such as Cu^{2+} , Pb^{2+} and Cd^{2+}) extraction capability under various pH values are investigated. Furthermore, the epoxy resin dosage, metal ion concentration, extraction time at an optimal pH condition are evaluated. Whereas, the thermal properties of this functionalized epoxy resin before and after metal ion chelation are measured by thermogravimetric analyzer.

目 錄

中文摘要

英文摘要

一、前言.....	1
二、簡介.....	2
三、實驗步驟.....	15
四、結果與討論.....	22
五、結論.....	40
參考資料.....	41

一、前言

在傳統高分子研究、加工的過程中，只是將基材經由各種不同的架橋劑，或是摻入不同性質的高分子，單純做機械，耐熱等性質的提升，經過多年的研究與探討可說是已產生瓶頸象現。如何突破這一個瓶頸，便成為高分子研究發展的首要目標，而本篇論文就是以高分子為基材，將其功能化做為主要的研究方向，試圖打破高分子在一般人心中的刻板印象。

環保意識高漲，再加上近年來電子產業的蓬勃發展，使得廢水中的重金屬離子的含量相對的增加，處理這些重金屬衍然成了相當棘手的問題，多年前的隔米事件，以及不久前台塑汞污泥的廢棄，就是因重金屬處理不當所引起的，這不僅造成了台灣在國際上的不名譽，而且也使得環境受到嚴重的污染，對於我們的生活品質、健康更是一大傷害。

有鑑於此，我們就利用高分子的多變性、易加工等性質，在環氧樹脂中引入一個可以吸附金屬離子之官能基，欲使其成為可以做為回收重金屬離子之功能性高分子材料⁽¹⁾。

二、簡介

(一) 環氧樹脂之介紹：

所謂的環氧樹脂是指一分子中，含有兩個以上的環氧基，最簡單的環氧化合物為環氧乙烷，在美國稱為 Epoxy(環氧)，此種三員環化合物，因為環的緊張性(Ring Strain)、氧原子的鹽基性、以及碳原子與氧原子陰電性差而造成極性，使得環氧化合物成為極易反應的物質，可藉由陰離子或陽離子觸媒而進行開環反應。

環氧樹脂最初的專利是由德國 I.G.染料公司在 1939 年取得德國專利，1940 年瑞士的 Gastan 完成「可硬化的合成樹脂製造法」，Ciba 公司便以專利為開發基礎，這一個專利所用的硬化劑是二鹽基性酸，後來又開發用胺類的方法，因而迅速擴大了環氧樹脂的應用面，更吸引了許多研究者來從事相關的應用研究。環氧樹脂會引起如此大的回響，就是因為它具有下列特性⁽²⁾：

- (1)用於接著劑或塗料時，硬化開環後的環氧樹脂中的氫氧基存在，造成接著強度及密著性良好，接著時不需壓力。

- (2)硬化過程其收縮率低、內部應變少，成品的機械強度大。
- (3)硬化後對化學藥品的抵抗力佳、亦具抗水性、抗腐蝕性、以及耐氣候性。
- (4)硬化後的環氧樹脂有極佳的電氣絕緣性質。
- (5)在經過適當的加工後，可用於多方面的用途。
- (6)加工容易。

有如此多的特性，是由於環氧樹脂的結構所導致，最常見的環氧樹脂為雙酚 A(bisphenol A)系列，此系列的環氧樹脂是在鹼性條之下，使雙酚 A 與環氧-(1,2)-氯-3-丙烷(epichloro hydrin)反應而得。其結構如下：

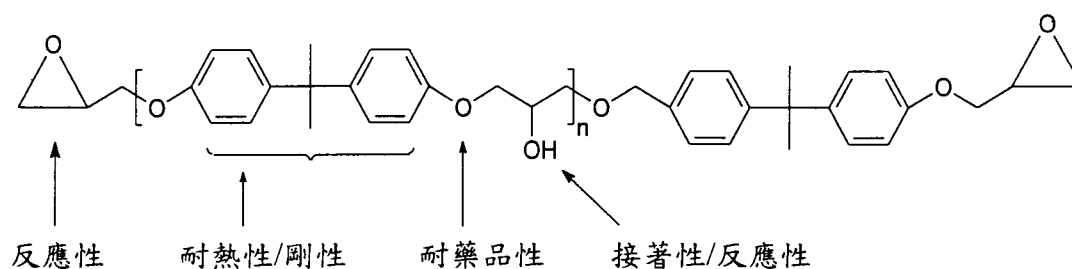


圖 1 環氧樹脂基本結構

在圖中，其末端的環氧基提供了反應性，雙苯甲烷基(diphenol methane)提供了耐熱性及剛性，其耐藥品性則是由主鏈上的醚基所提供，而懸掛在主鏈上的氫氧基則提供了接著性以及反應性。另外，由雙酚 A

所反應而得的環氧樹脂，會因為反應條件的不同，而造成不同的 n 值變化，形成各種不同分子量的混合物，在室溫下的分子量亦隨著不均分子量的不同有所差異， $n < 0.7$ (分子量約 700 以下)，其黏度約為 10000CPS 的黏稠液體， $0.8 < n < 1.8$ 為半固體， $n > 1.8$ 則為固體， n 值越大，兩端環氧基的距離越長，固化後的架橋密度越低，因此， T_g 也隨之下降。

(二) 環氧樹脂的應用

環氧樹脂兼具有接著、耐氣候、成形等機能，而且在硬化後具有優異的機械、耐熱、耐電氣性質。利用這些機能及硬化後性質，環氧樹脂不僅僅運用在既有的科技領域如塗裝、接著、絕緣、土木建材，也在尖端科技領域上如電子封裝、航太、複合材料有廣泛的用途。

1、塗裝材料

在早期所生產的環氧樹脂，大部分都是運用在這一方面，而且使用的範圍相當廣。

(1)船舶用塗料 因船舶的巨大化，為能長期保持船舶的高性能，環氧樹脂即可以滿足防蝕、防污性、及耐久性之要求。

(2)陸上防蝕塗料 要求的機能與船舶有相同的傾向，大部分使用在鐵架、橋梁、鋼筋、建築物的塗裝底漆，除以防蝕外，亦可達到防老化、耐氣候、高強度等要求。

(3)汽車、電氣用塗料 應用在汽車的防鏽底漆，不僅可以防鏽，亦具有美觀防水等作用，在電氣方面，則利用樹脂的絕緣性能，做為零組件的塗佈。

2、接著劑

環氧樹脂做為塗料在市場上占了一半，但因其有優秀的接著性能，硬化時收泛縮少，接著強度大，所以在接著劑方面也有廣泛的使用。1940 年代已知環氧樹脂對金屬有那優秀的接著性能。1950 年代初期才使用環氧樹脂為工業用接著劑，以後有顯著的進展，應用的範圍也從飛機工業，電子精密工業，發展到汽車工業等大規模工業，現在又用為土木、建築用接著劑等等。環氧接著劑的特色下：

(1)特別是針對金屬、玻璃等硬物表面有極佳的接著強度。

- (2)環氧接著劑自身的機械強度及耐藥品性優秀
- (3)硬化過程不必特別加熱，在室溫即可硬化。
- (4)硬化過程沒有揮發性物質產生，體積收縮小，更不需特別加壓。

環氧接著劑仍有其缺點：

- (1)對剝離的強度小於拉伸剪斷強度。
- (2)為了發揮優秀的接著性，樹脂與硬化劑的配合率或被著面的洗淨須嚴密，著疏於注意，接著的強度則會極端下降。

但是，對於新樹脂的開發與硬化劑的配合技術、硬化的方法，更增加環氧接著劑的性能，目前已有在10℃以下的低溫也可硬化的配方，即便在濕滑的表面也可發揮相當高的強度。

3、積層板及複合材料

環氧樹脂的工業用途之一是做為積層板，利用環氧樹脂對於電氣有很好的絕緣性能及其良好的機械性質，在這一方面有不錯的應用。主要使用在通信機、電子計算機、電子控制裝置印回路基板，電子計算機的記憶零件材料等等。

結論：

本計劃以製備含丙烯酸酯基磷酸單體與環氧樹脂反應，或以自由基硬化型環氧樹脂與五氧化二磷反應，再以此方式所生成之含磷酸酯基環氧樹脂為塗料基材，藉著不同比例的反應，調整塗膜的機械物理性質。樹脂中所含羧基或磷酸根的濃度會影響塗膜與金屬表面的附著力和吸水性，因為這兩種官能基對多價金屬離子具有很強和迅速的螯合力，尤其磷酸根的金屬親和力又比羧基為強。

在此經由 FT-IR 光譜的判斷，已經成功的合成出含丙烯酸酯基磷酸單體以及自由基硬化型多磷酸之環氧樹脂，藉由比例的控制，一方面可以提升其防蝕塗料之強度，另一方面則可以控制防蝕塗料對金屬表面的螯合作用，評估所要需求的防蝕塗料。

在熱重分析方面，可以看出磷含量的多寡會影響到防蝕塗料的熱安定性及抗氧化性，也可看出防蝕塗料在高溫環境下的損失情形，並可能發展出抗高溫的防蝕塗料。

本計劃以含羧基或磷酸根之環氧樹脂為基材，調整其比例，形成各種性質之單液型塗料。由於樹脂塗膜中含有羧基及磷酸根可與被塗抹之金屬表面形成極強之接著強度。塗膜

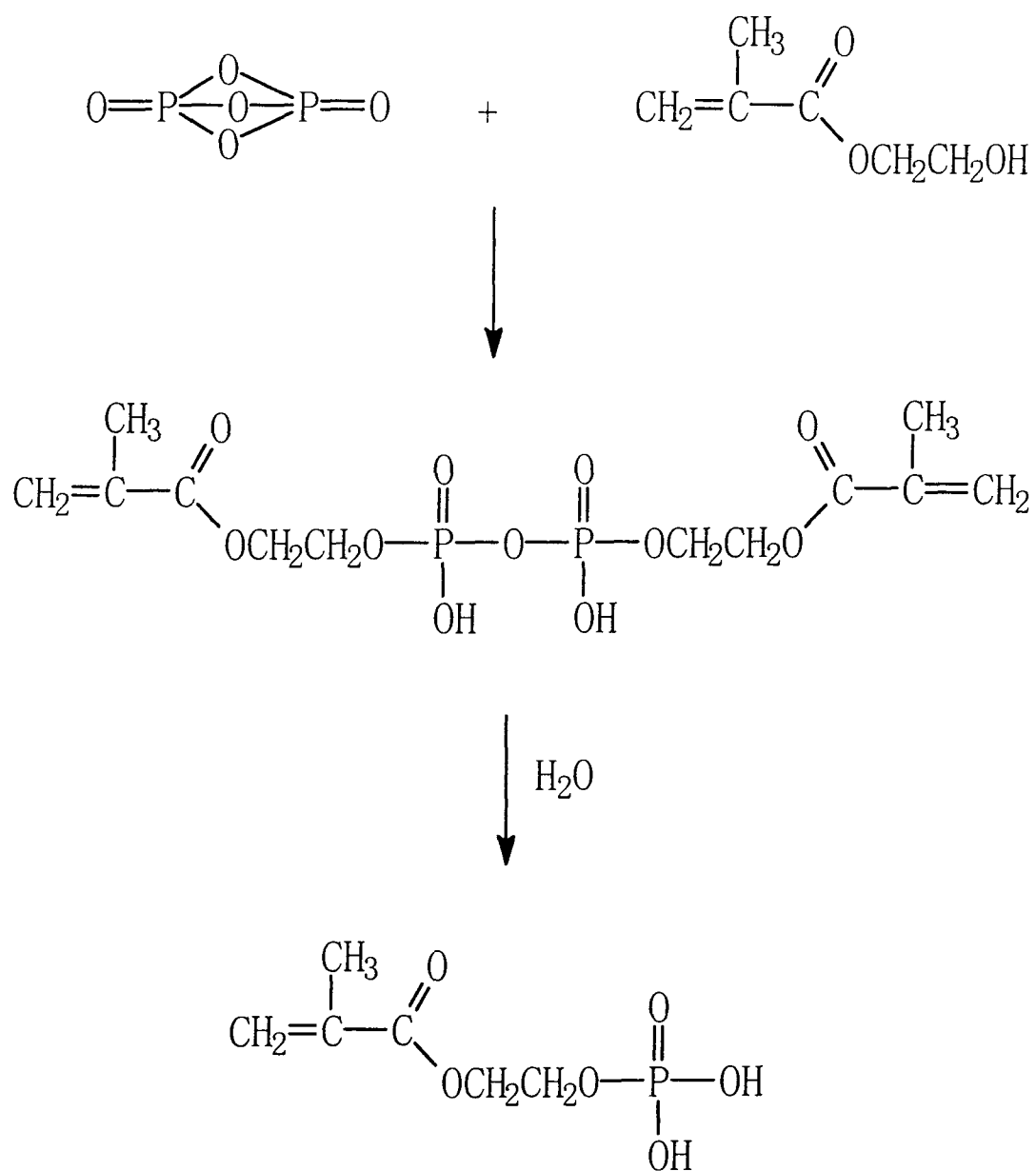
的強度則可以各種樹脂配方來調整，以符合各種性質之防蝕塗料。

參考資料：

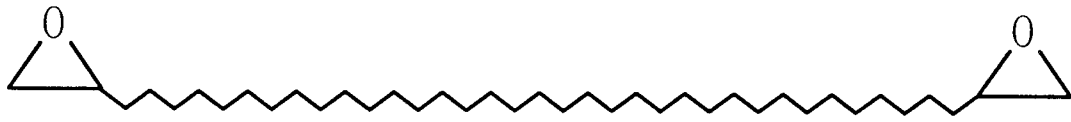
1. “Paint and Surface Coatings” ed. by R. Lambourne, Ellis Horwood, N. Y., 1993
2. “Surface Coating-Science and Technology” ed. by J. Paul, J. Wiley & Sons, N. Y. 1995
3. “Surface Coatings” Vol.2 – Paints and Their Applications, ed. by Oil and Colour Chemists’ Association of Australia, Chapman and Hall, London, 1996
4. M. M. C. P. Slinckx and M. F. Danniell, *Surface Coat. Int.*, (2), 65 (1995)
5. U. S. Patent 5,383,965 (1995)
6. “Corrosion Inhibitors” ed. by J. S. Robinson, Noya Dekker Corp., N. Y., 1980

7. C. -T. Lin, P. Lin, M. -W. Hsiao, D. A. Meldrum, and F. L. Martin, *Ind. Eng. Chem. Res.* 31, 12 (1992)
8. U. S. Patent 5,322,870 (1994)
9. U. S. Patent 4,508,765 (1992)
10. C. -T. Lin and F. Qvyjt, Proceeding of Coat. Tech. Meeting, San Diago, Ca., 1994
11. "Polymer Materials for Corrosion Control" ed. by R. A. Dickie, and F. L. Floyd, ACS 322, Washington D. C., 1986

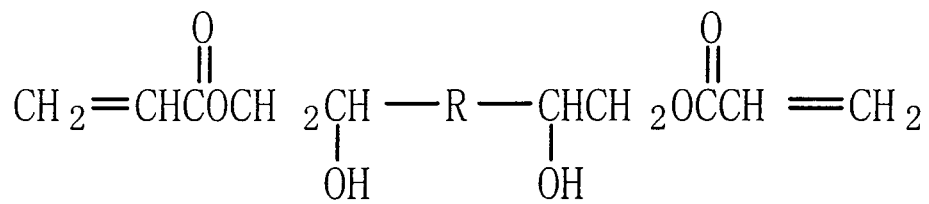
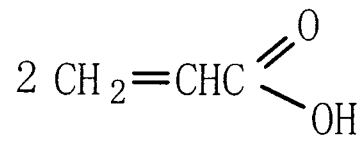
Scheme I 含丙烯酸酯基之磷酸單體



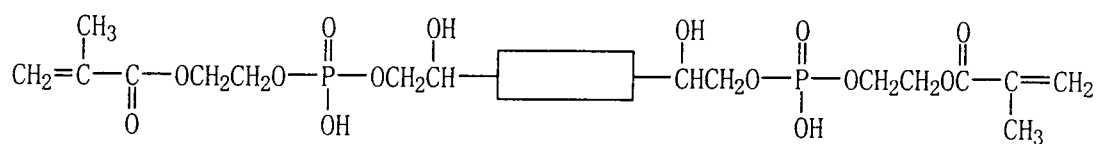
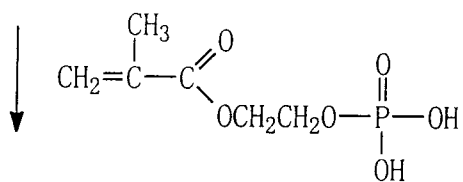
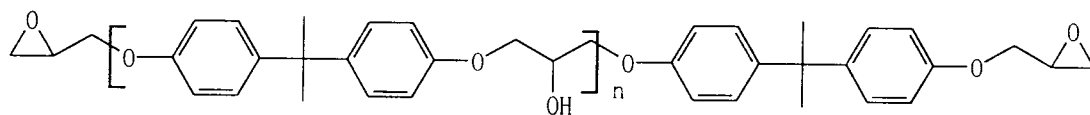
Scheme II 紫外光硬化型環氧樹脂



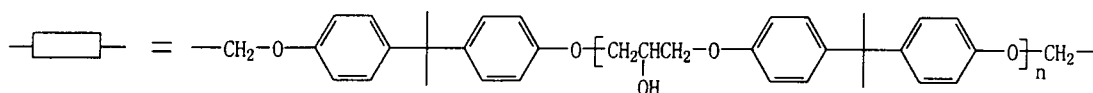
+



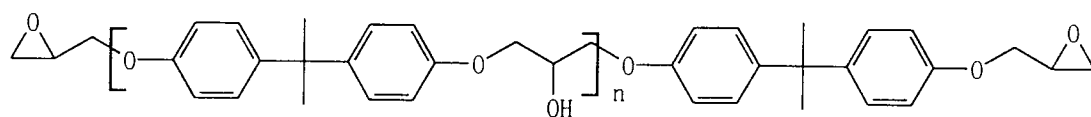
Scheme III 含磷酸自由基硬化型環氧樹脂 (一)



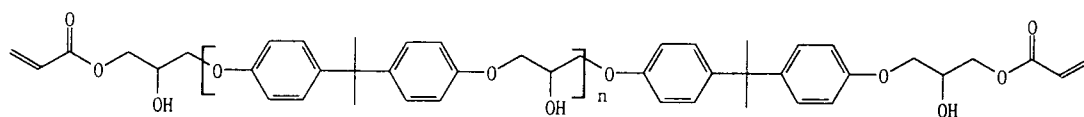
Phosphonate-containing Epoxy Resin



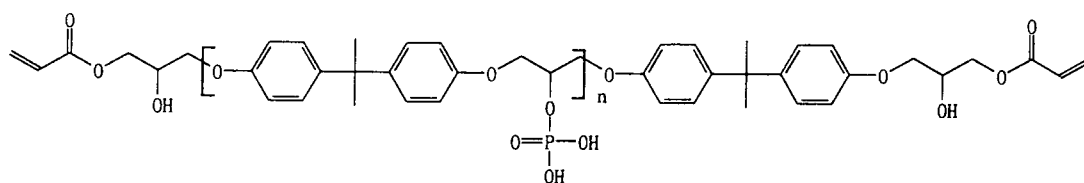
Scheme IV 含磷酸自由基硬化型環氧樹脂 (二)



Acrylic acid
Catalyst Δ



1. P_2O_5
2. H_2O



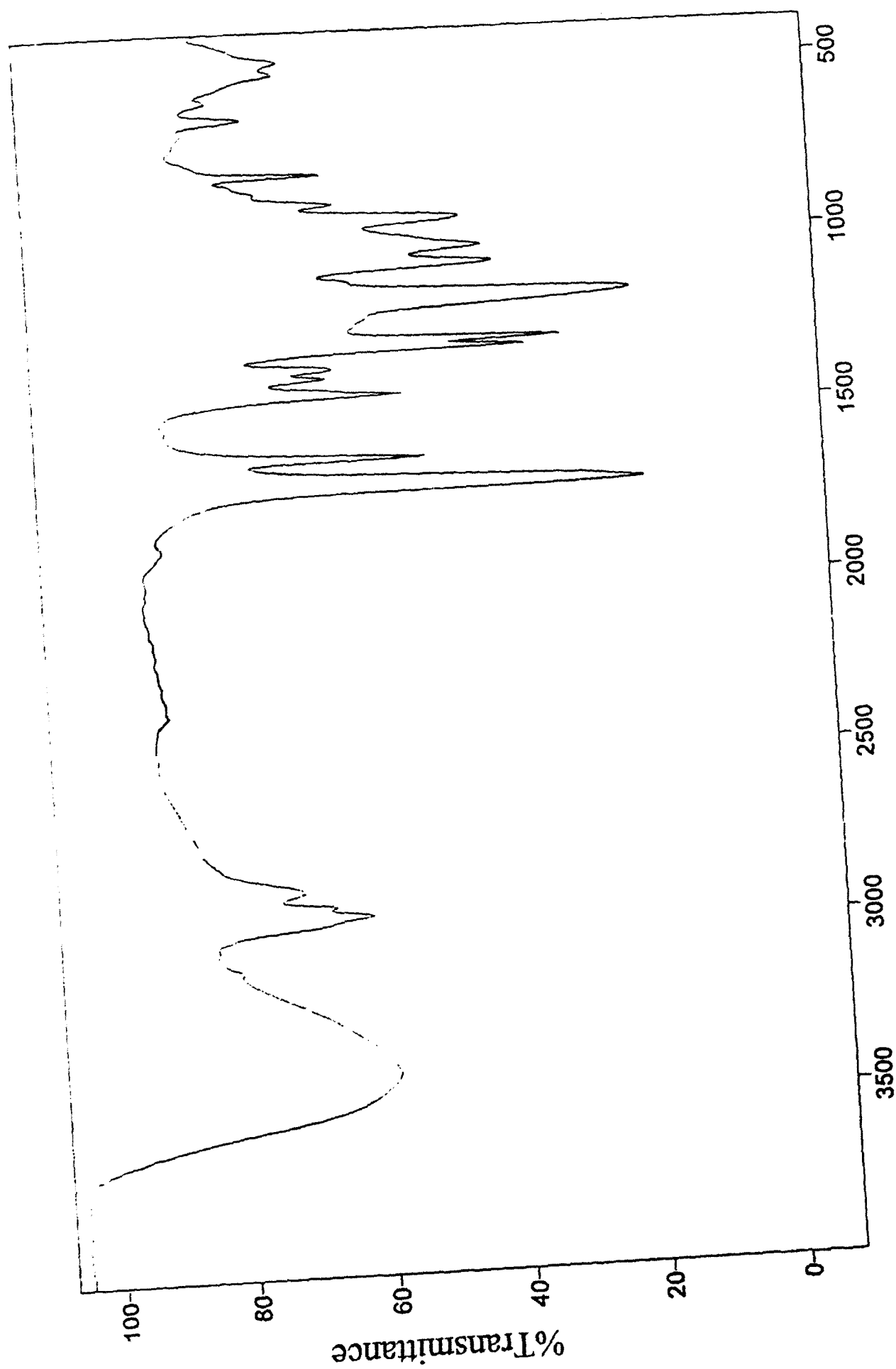


Fig 1 含丙烯酸酯基磷酸單體之FT-IR光譜圖

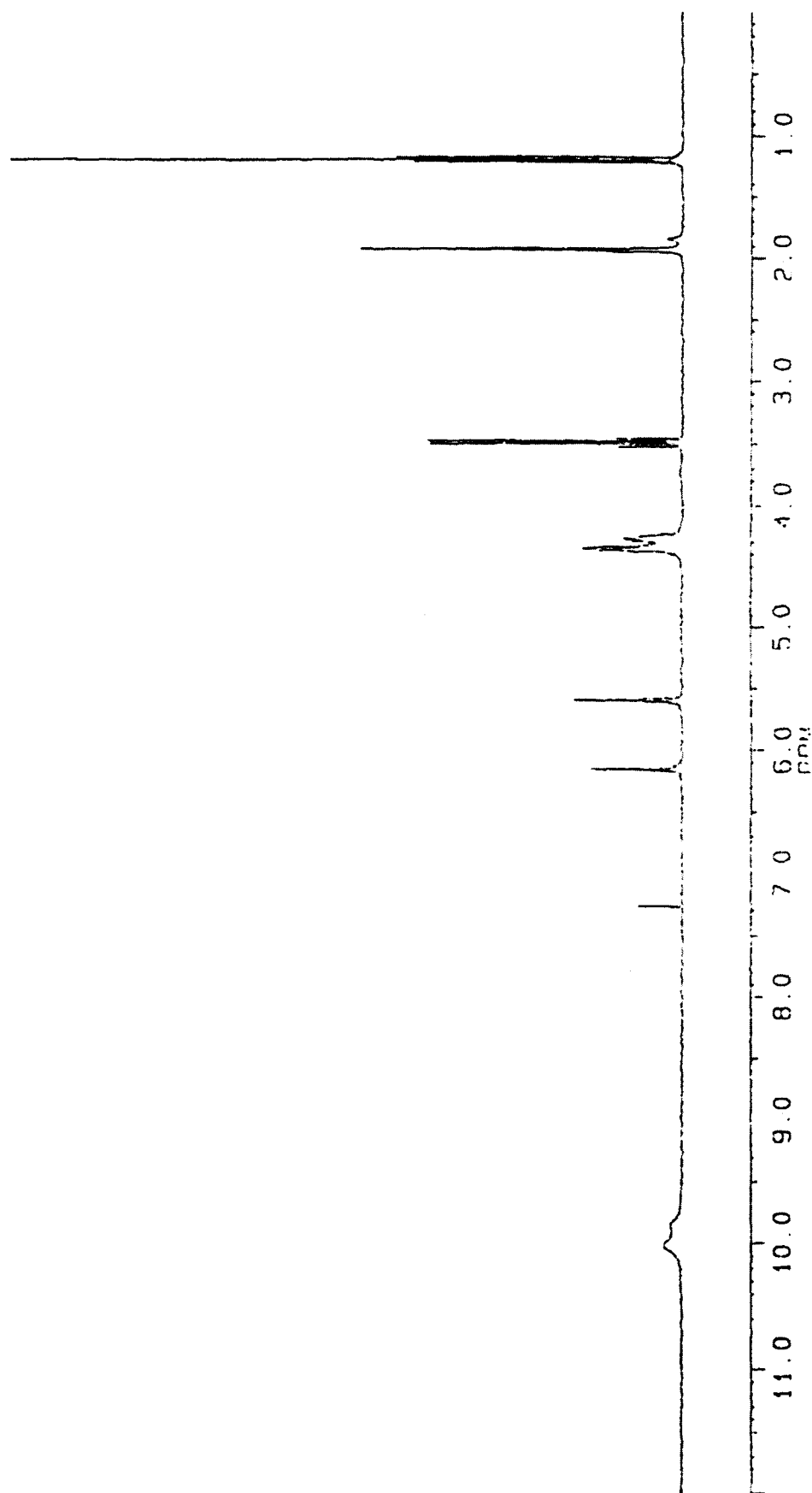


Fig 2 含丙烯酸酯基磷酸單體之 ^1H -NMR光譜圖

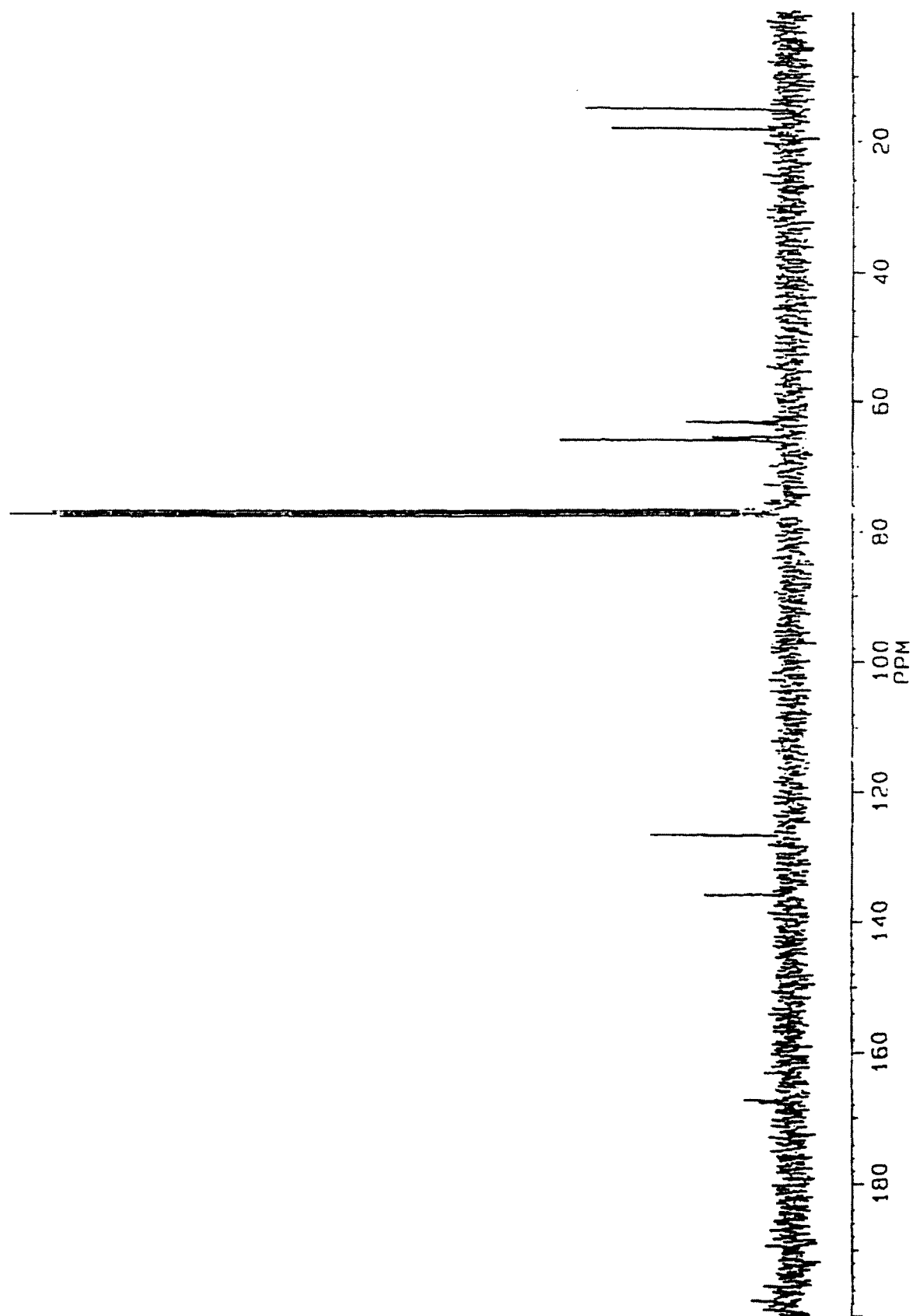
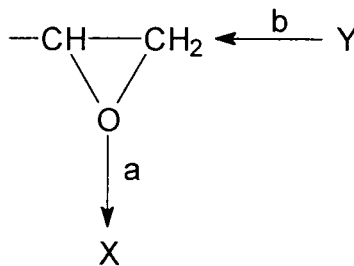


Fig 3 含丙烯酸酯基磷酸單體之 ^{13}C -MNR光譜圖

(三) 環氧化合物之反應性⁽³⁾

環氧化合物的反應是先從開環開始，開環反應為反應速率決定步驟。反應則分為兩不同路徑，如下圖所示



a 路徑是在酸性的環境下進行，但反應是否容易發生，則取決於環氧化合物中氧原子的鹼性大小，以及試藥 X 的親電子性大小。

b 路徑則是 2 分子的親核基取代反應，環氧化合物的碳與氧原子之間的極性不同所導致，碳原上帶有部分正電荷而受到親核性試藥的攻擊，進行開環反應。環氧樹脂中最常見的反應是利用胺類進行親核基取代反應，氮原子上的孤對電子會對環氧基進行直接開環或是催化開環的反應。

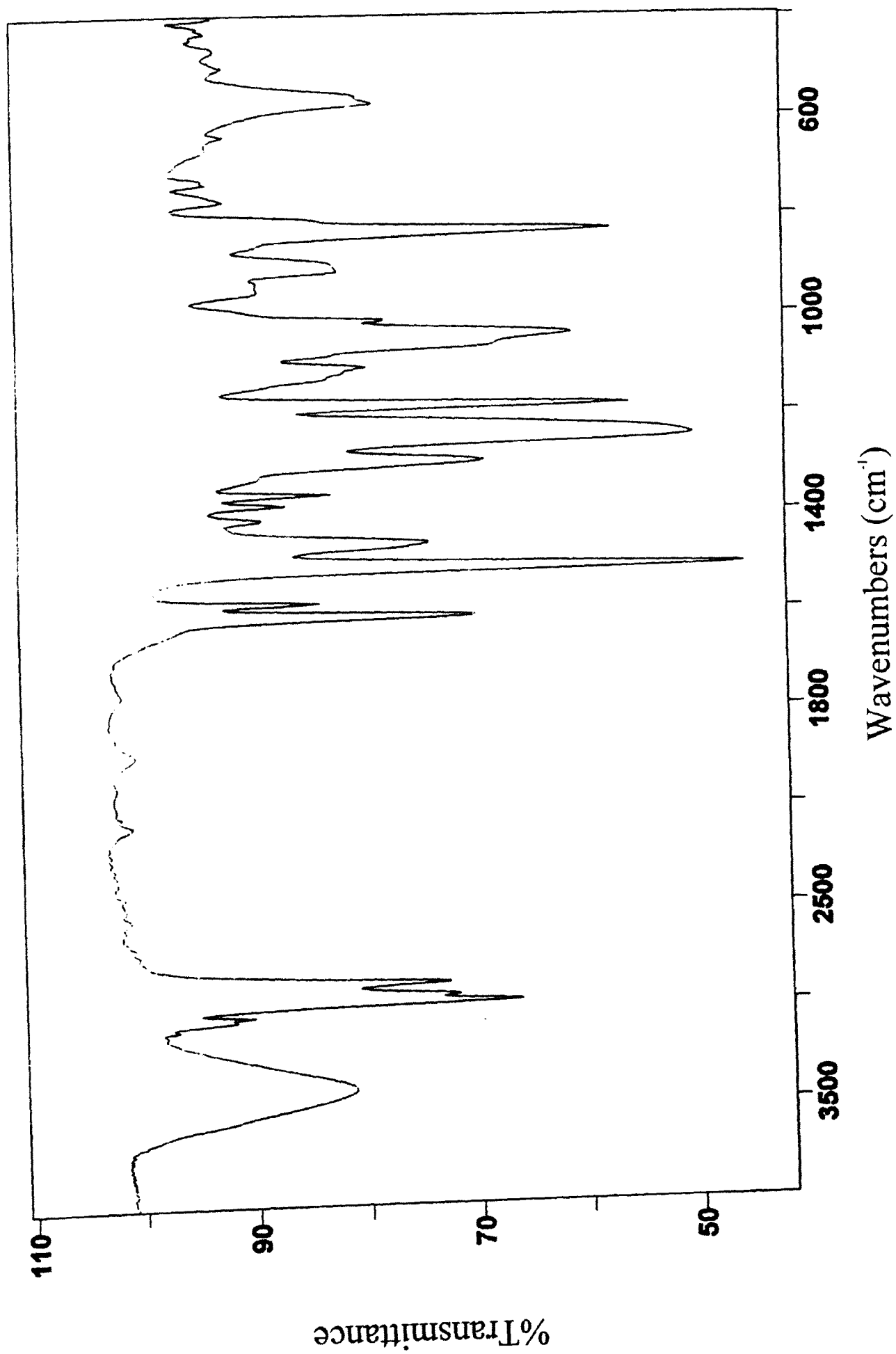


Fig 4 純環氧樹脂127之FT-IR光譜圖

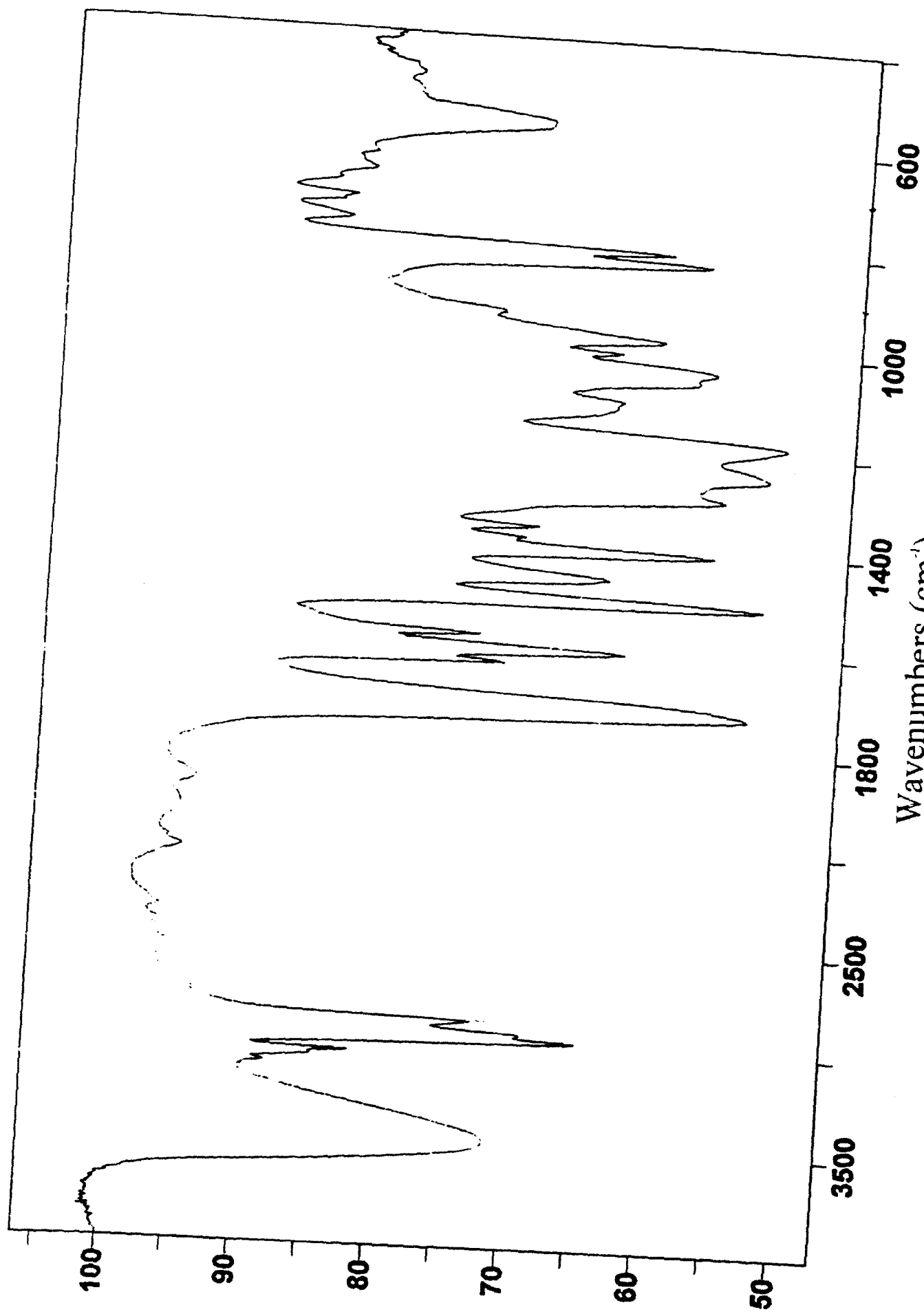


Fig 5 自由基硬化型環氧樹脂之FT-IR光譜圖

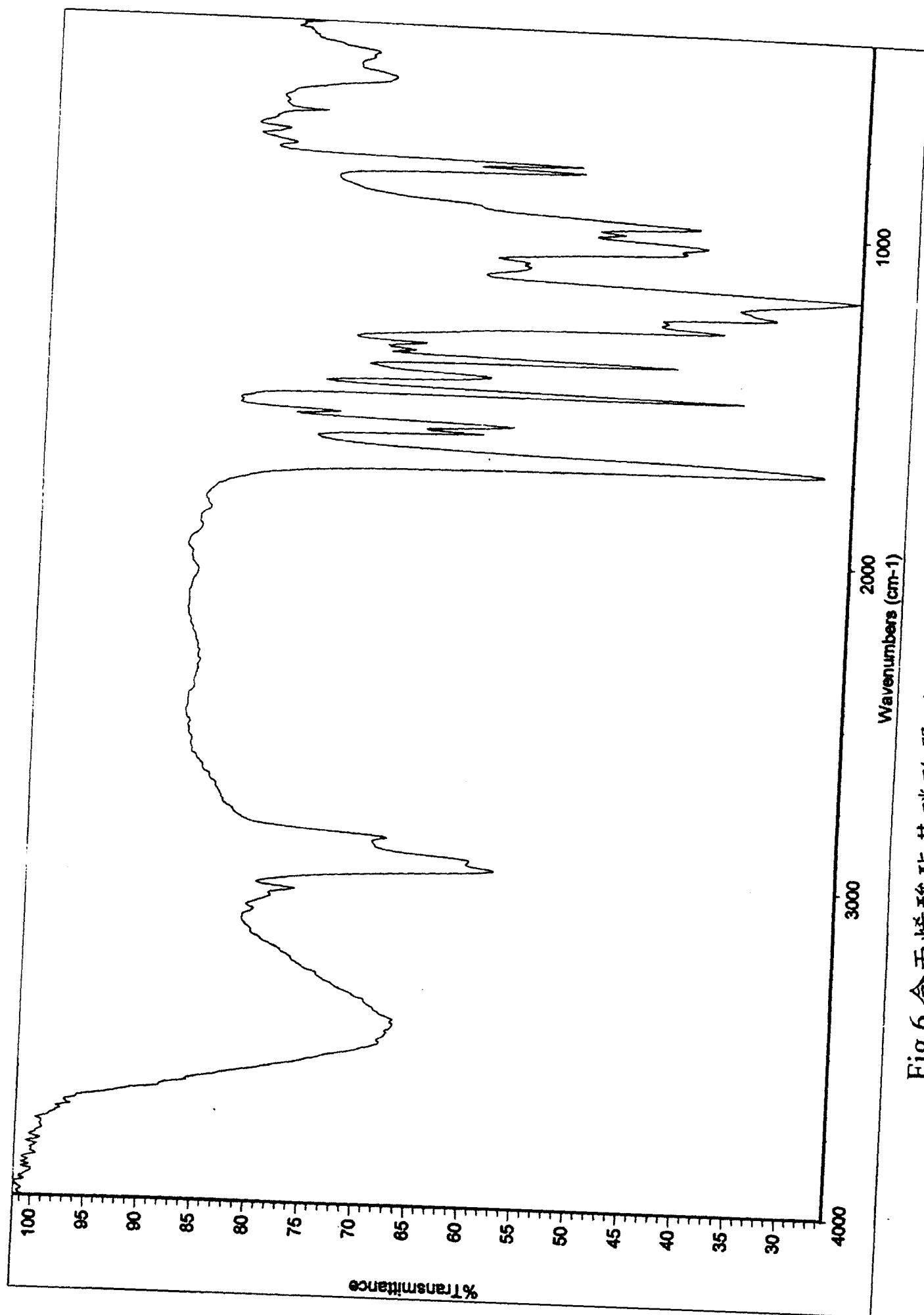


Fig 6 含丙烯酸酯基磷酸單體與環氧樹脂127反應之FT-IR光譜圖

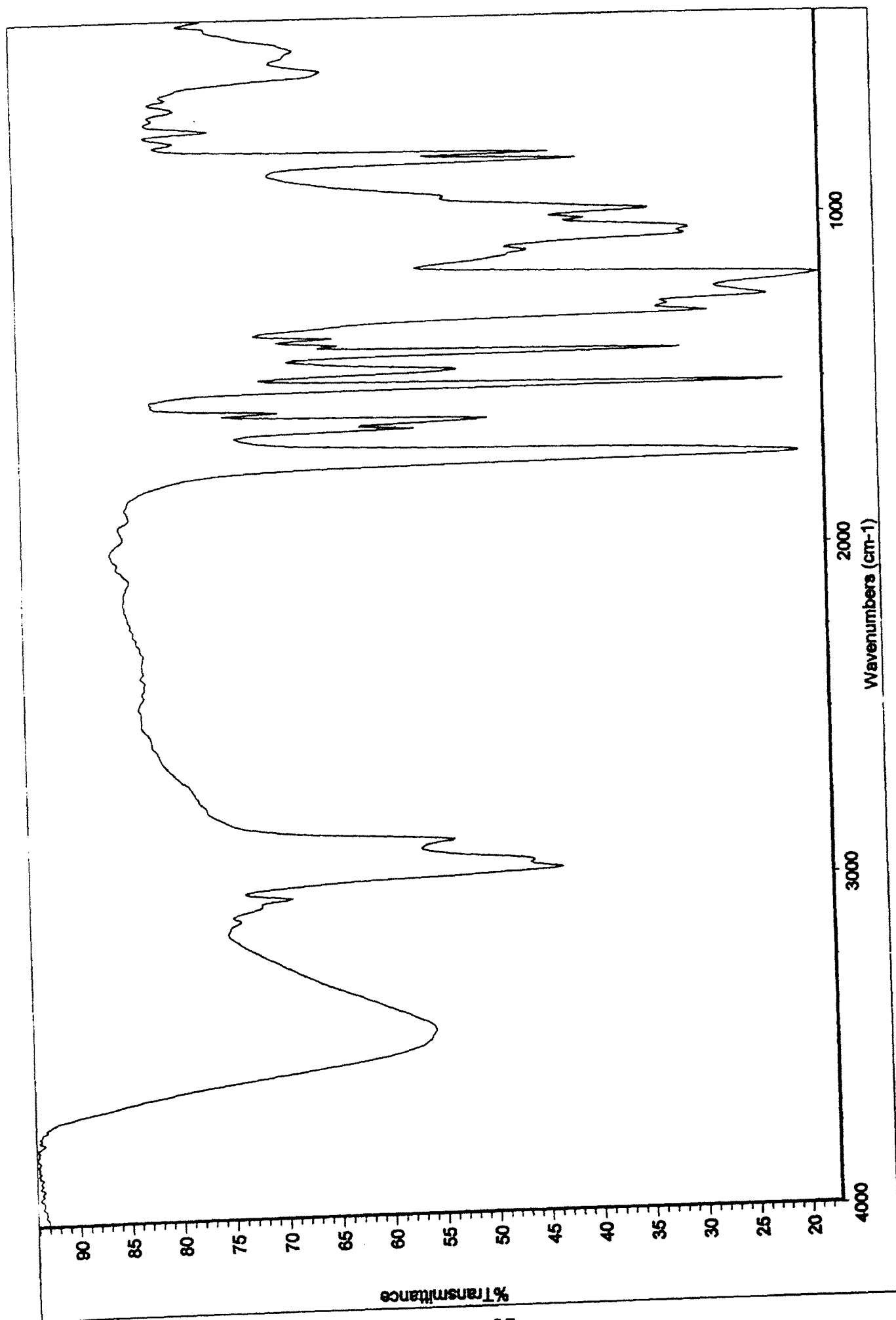


Fig 7 自由基硬化型環氧樹脂與五氧化二磷反應之FT-IR光譜圖

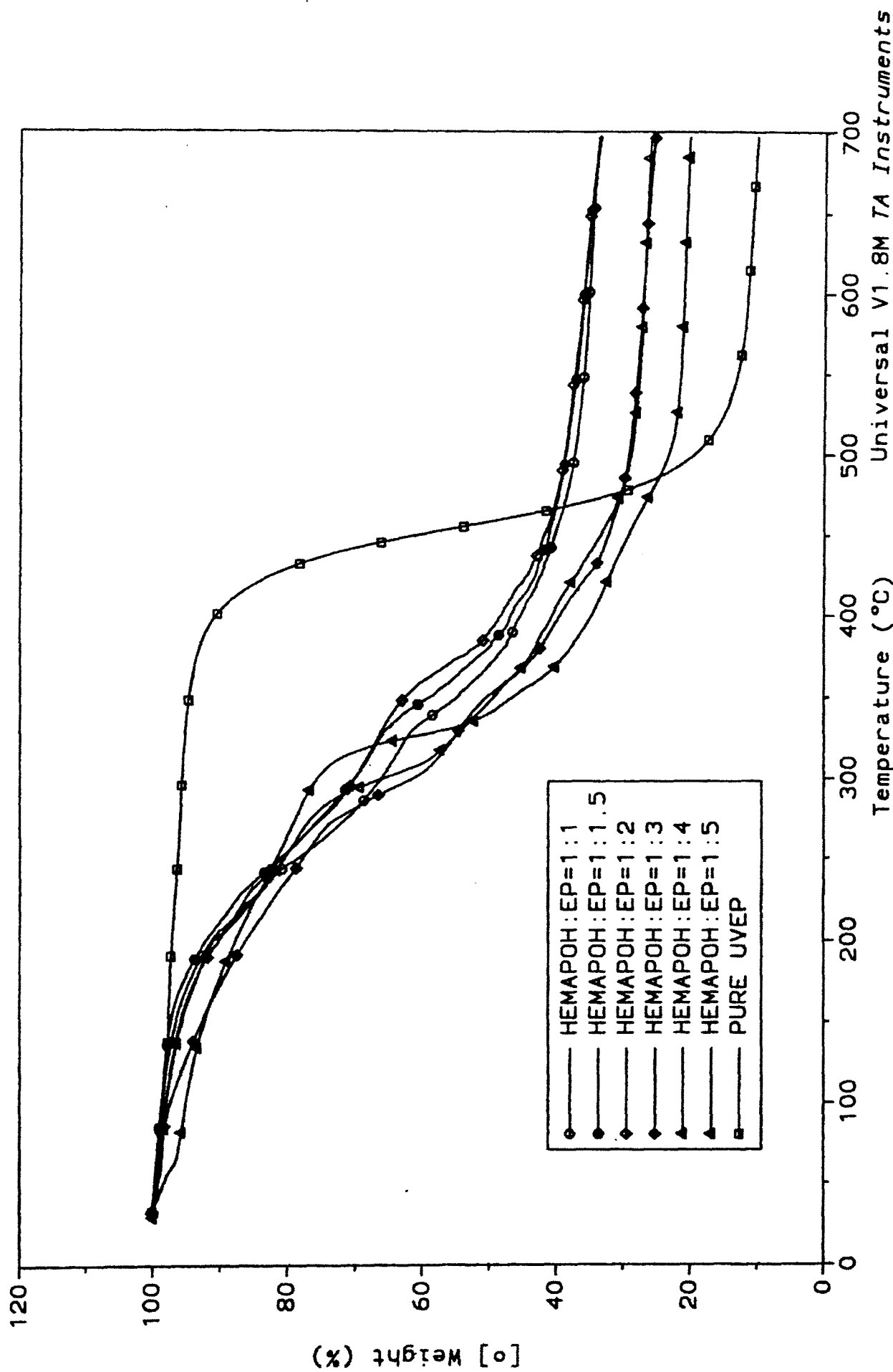


Fig 8 含丙烯酸酯基磷酸單體與環氧樹脂127反應後
成膜在氮氣條件下之熱重分析圖

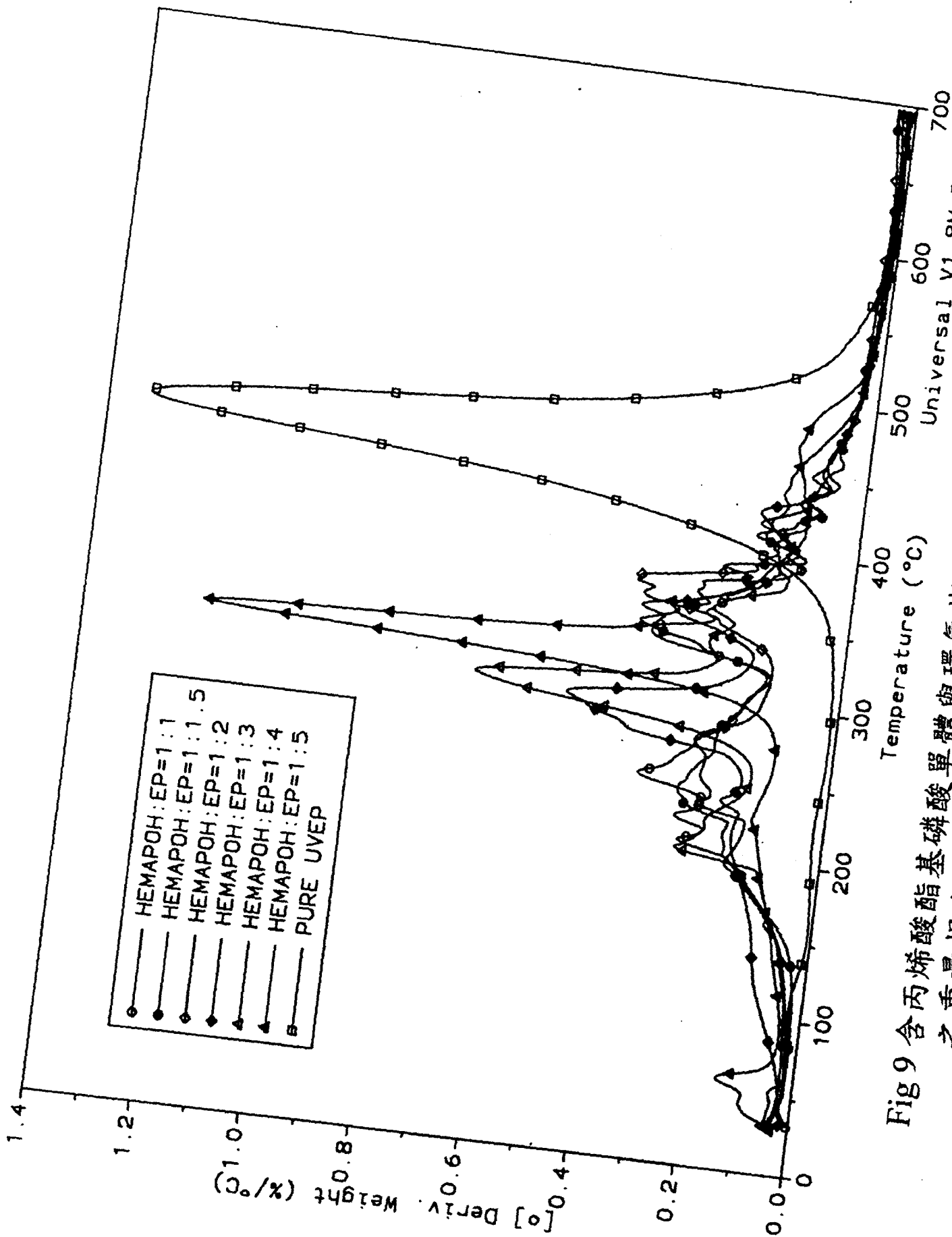


Fig 9 含丙烯酸酯基磷酸單體與環氧樹脂127反應成膜後在氮氣條件下之重量損失百分比對溫度一次微分之熱重分析曲線圖

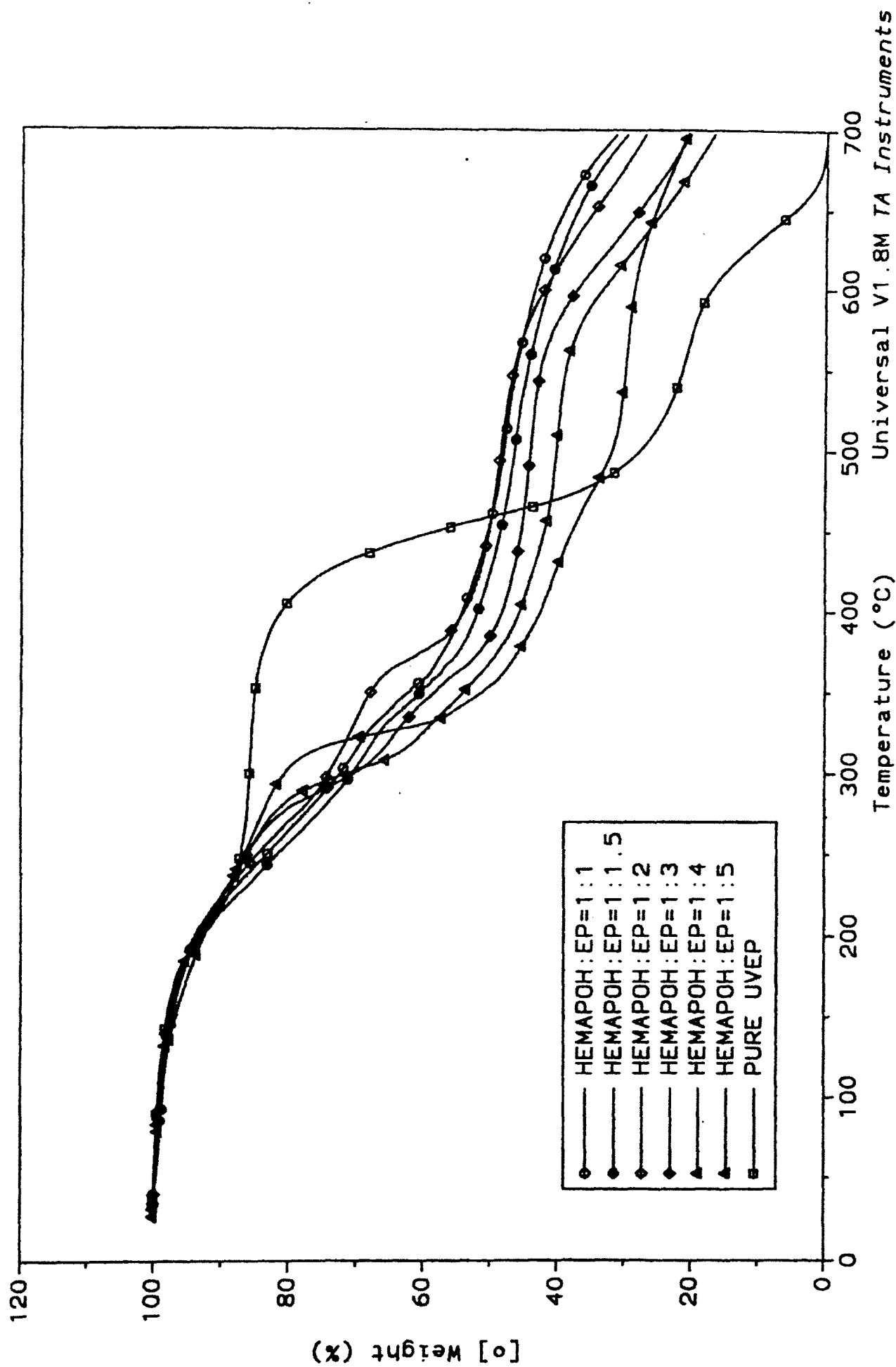


Fig 10 含丙烯酸酯基磷酸單體與環氧樹脂127反應
成膜後在空氣條件下之熱重分析圖

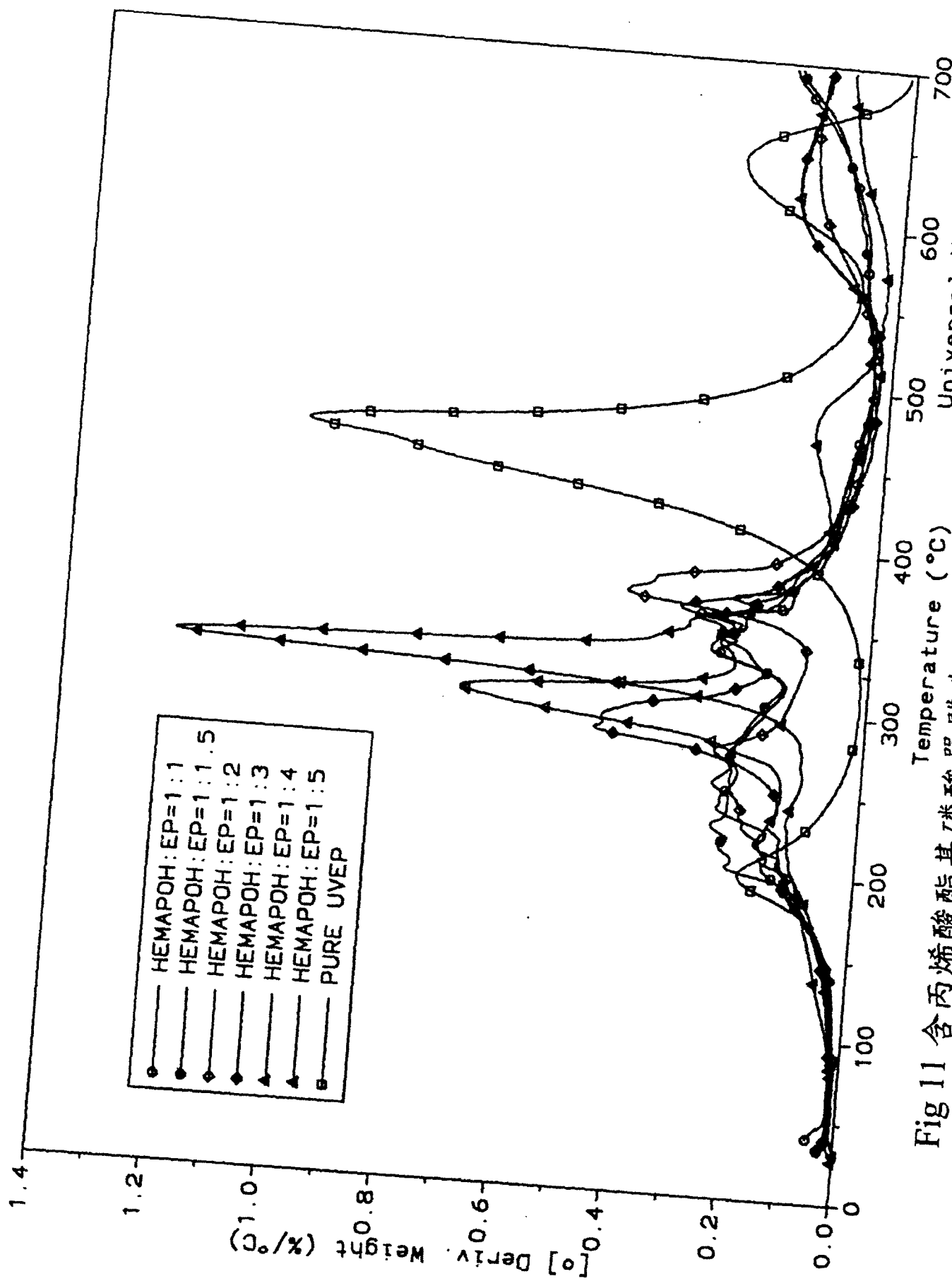


Fig 11 含丙烯酸酯基磷酸單體與環氧樹脂127反應成膜後在空氣條件下之重量損失百分比對溫度一次微分之熱重分析曲線圖

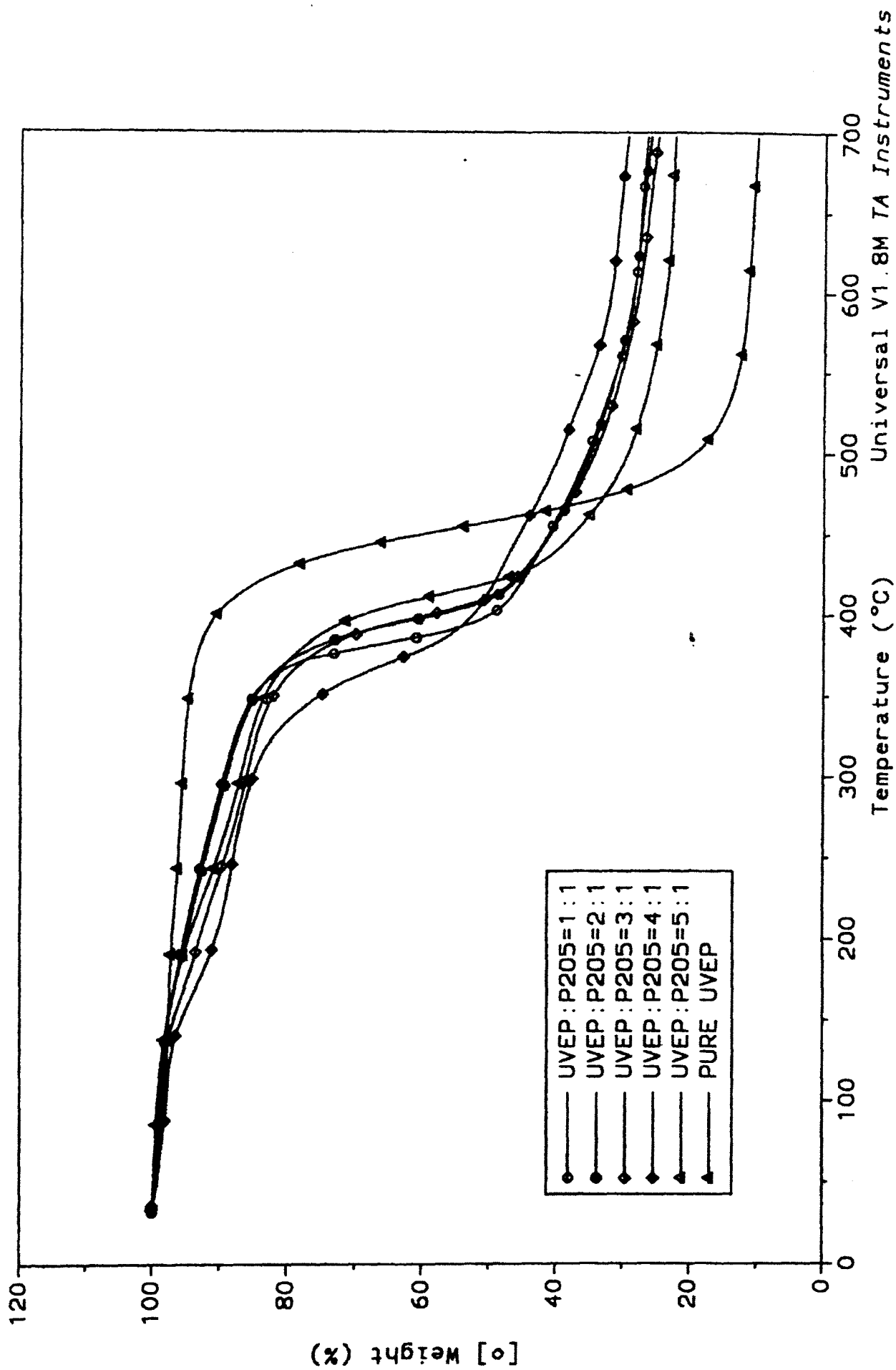
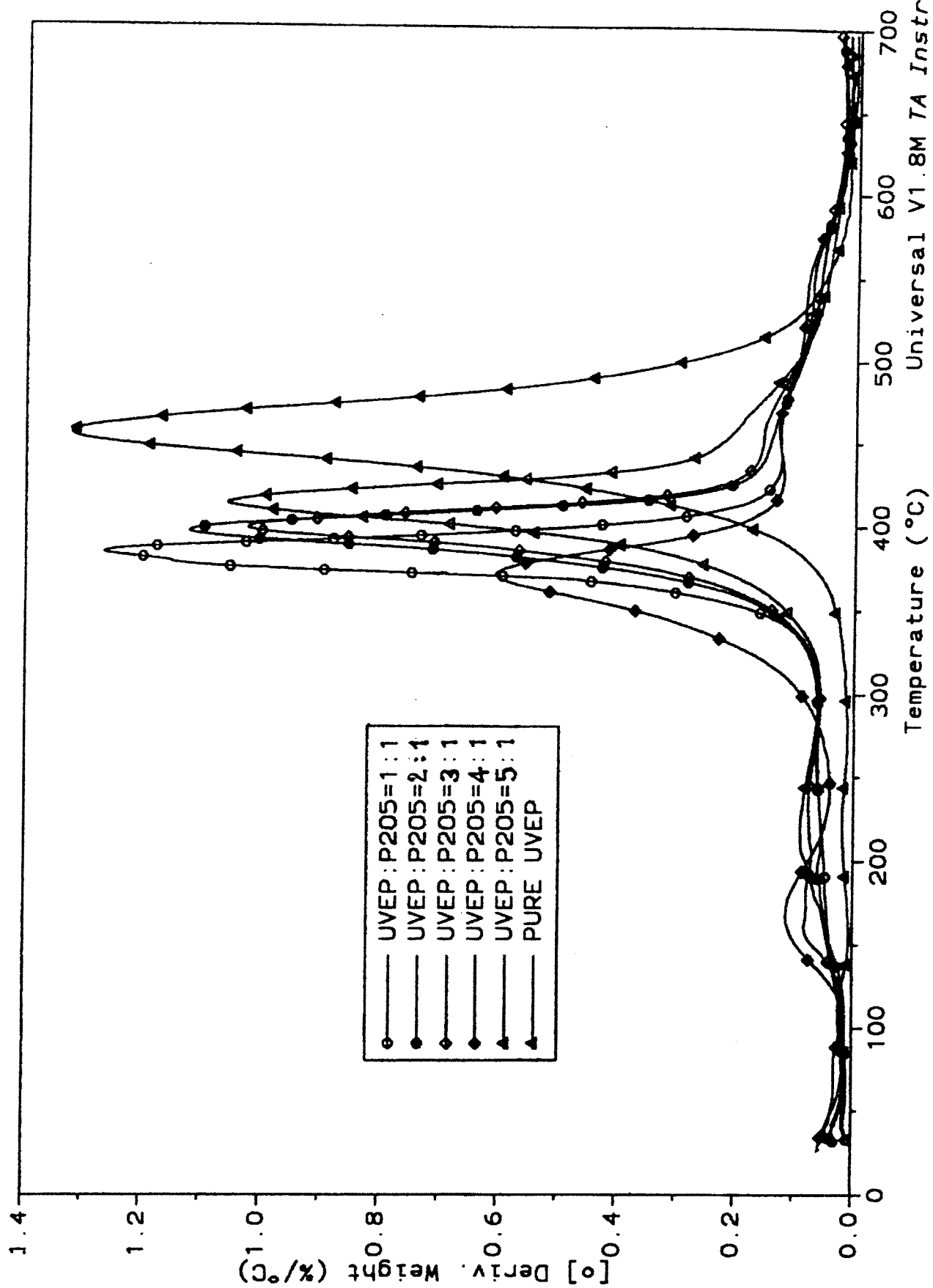


Fig 12 自由基硬化型環氧樹脂與五氧化二磷反應成膜後
在氮氣條件下之熱重分析圖



Universal V1.8M TA Instruments

Fig 13 自由基硬化型環氧樹脂與五氧化二磷反應成膜後在氮氣條件下之重量損失百分比對溫度一次微分之熱重分析曲線圖

(1) 與胺類之反應

一級胺

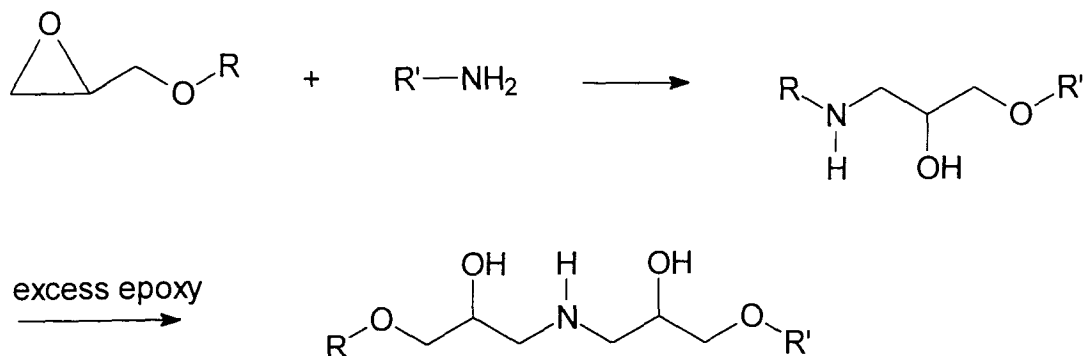


圖 2 一級胺開環反應式

二級胺

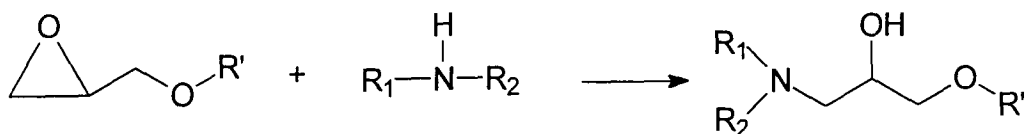
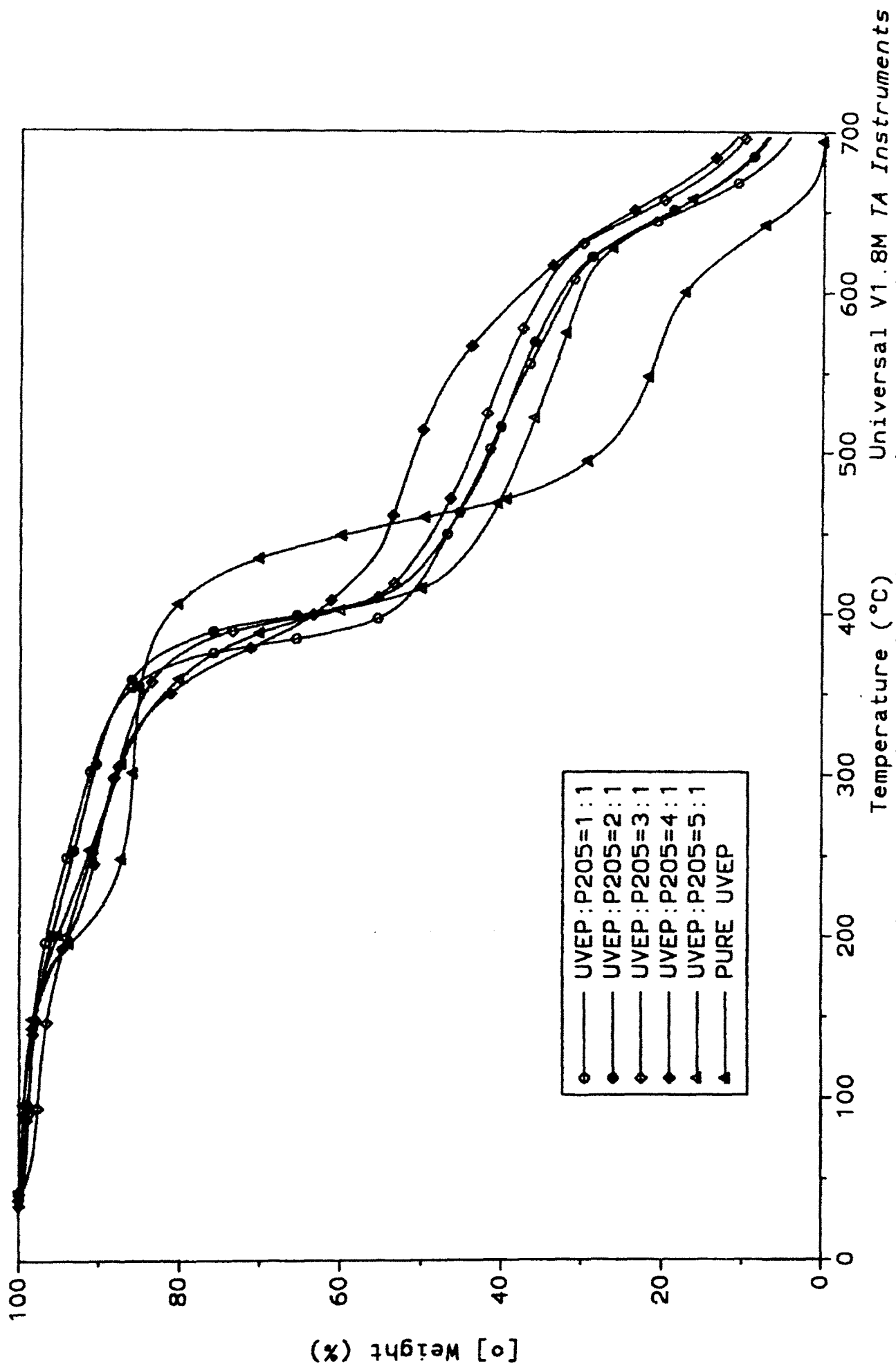


圖 3 二級胺開環反應式

雖然氫氧基也會進行開環反應，但相對於胺基，為較差的親核基，所以較不易攻擊環氧基而進行開環反應。

(四)、環氧樹脂之改質

在前文曾提及，環氧樹脂子的分子兩末端各有一環氧基，因為它具有高度的反應性，所我們可利用此



Universal V1.8M TA Instruments

Fig 14 自由基硬化型環氧樹脂與五氧化二磷反應成膜後

在空氣條件下之熱重分析圖

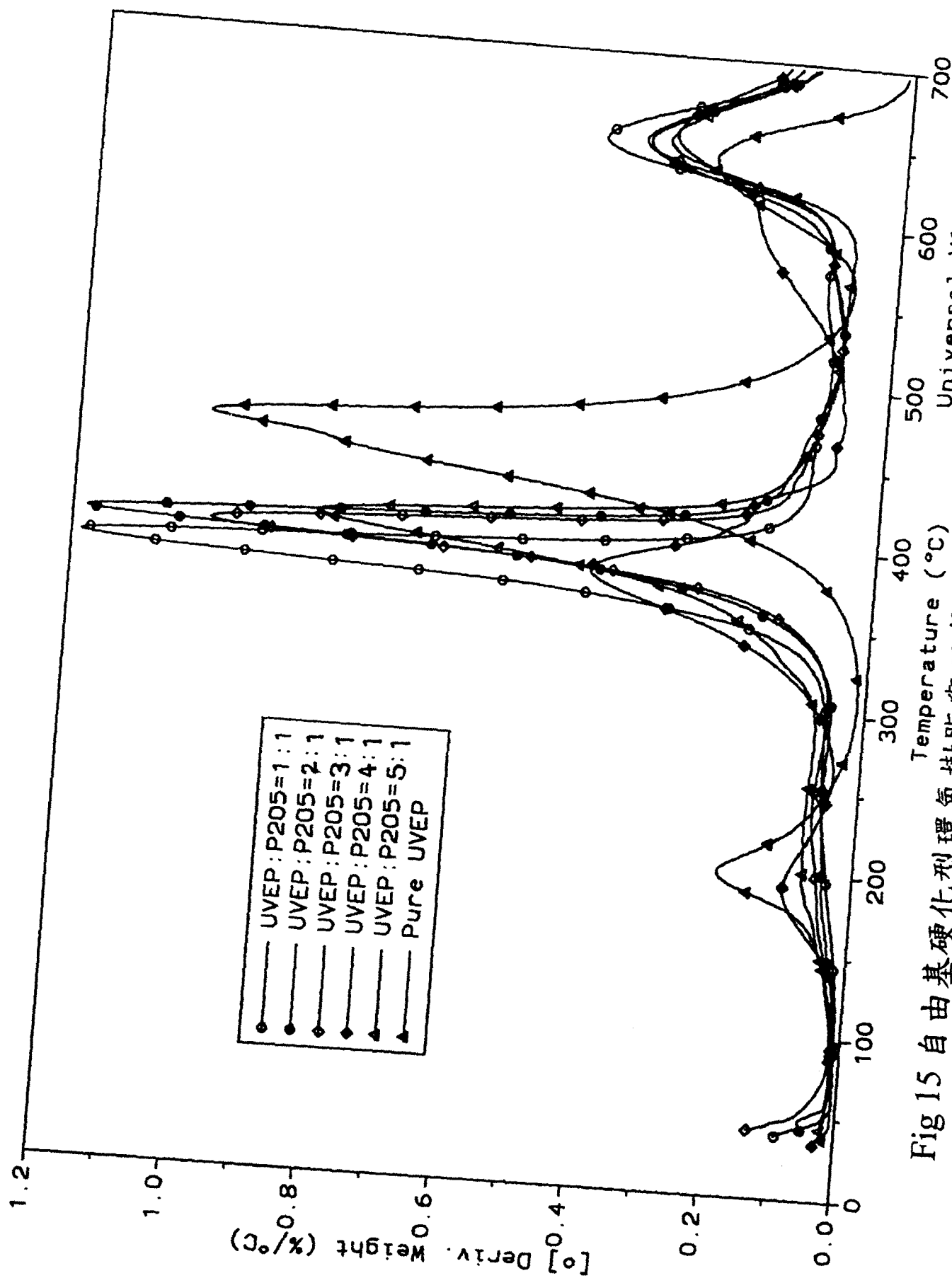


Fig 15 自由基硬化型環氧樹脂與五氧化二磷反應成膜後在空氣條件下
之重量損失百分比對溫度一次微分之熱重分析曲線圖
Universal V1.8M TA Instruments

Table I 含丙烯酸酯基磷酸單體與環氧樹脂反應之薄膜膠含量

比例	1:1	1:1.5	1:2	1:3	1:4	1:5
膠含量	54.82%	55.98%	56.39%	57.99%	61.87%	75.69%

Table II 自由基硬化型環氧樹脂與五氧化二磷反應之薄膜膠含量

比例	1:1	1:2	1:3	1:4	1:5
膠含量	56.98%	57.90%	59.98%	61.99%	86.43%

Table III 含丙烯酸酯基磷酸單體與環氧樹脂反應之薄膜吸水率及對水損失率

比例	1:1	1:1.5	1:2	1:3	1:4
吸收率	36.74%	28.85%	26.08%	26.92%	19.91%
損失率	3.26%	4.85%	10.57%	13.62%	14.77%

Table IV 自由基硬化型環氧樹脂與五氧化二磷反應之薄膜吸水率及對水損失率

比例	1:1	1:2	1:3	1:4	1:5
吸收率	7.82%	11.77%	22.22%	27.27%	21.13%
損失率	3.62%	5.18%	7.91%	8.33%	5.75%

Table V 含丙烯酸酯基磷酸單體與環氧樹脂反應之薄膜吸丙酮率及對丙酮損失率

比例	1:1	1:1.5	1:2	1:3	1:4
吸收率	31.89%	32.31%	33.17%	33.61%	40.00%
損失率	11.76%	11.21%	11.16%	10.36%	9.92%

Table VI 自由基硬化型環氧樹脂與五氧化二磷反應之薄膜吸丙酮率及對丙酮損失率

比例	1:1	1:2	1:3	1:4	1:5
吸收率	5.71%	11.61%	15.75%	17.65%	15.01%
損失率	2.92%	5.08%	9.88%	5.56%	4.64%

石油暨石化科技產業科技學術合作

八十九年度期末報告

功能性高分子應用技術開發

含磷酸根環氧樹脂塗料對金屬表面黏著力之量子力學計算

計劃編號：NSC 89-CPC-7-032-001

執行期間：89 年 7 月 1 日至 90 年 6 月 30 日

委託單位：中國石油股份有限公司

計劃主持人：李明憲

共同主持人：

執行單位：淡江大學

中華民國 90 年 07 月 25 日

含磷酸根環氧樹脂在金屬表面黏著力之探討〔第二年〕

期末報告

李明憲

淡江大學物理系

原計畫內文摘錄

中文摘要：

我們將使用量子力學程式 CASTEP 來研究磷酸根在含磷酸根環氧樹脂中與金屬表面的交互作用。了解磷酸根在對金屬表面黏著力的機制，將有助於防蝕塗料的設計。

第二年的計畫中除了延伸第一年度對磷酸根與表面鍵結的進行深入的研究，我們也加入了兩個新的目標，即探討磷酸根在不同典型之金屬與合金的表面上是否有相同的黏著力增強效應。以及受高分子吸附受金屬表面所可能產生的變化。我們希望在一個以個人電腦建構的叢集來進行主要計算。並且大量地使用各式工具來分析量子力學的計算結果。

在研究計畫結束之後我們將進行技術轉移，以利業界或學界作更深入的研究。

關鍵字：

CASTEP，量子力學，防蝕塗料

Abstract

A Quantum mechanics computer program CASTEP will be used to study the interaction between the metallic surface (mainly iron) and PO_3 containing epoxy resin polymer. Better understanding of the nature of interaction between PO_3 group and metallic surface will assist the material design of better anti-corrosion coating material.

In addition to the extension to first year project on the study the nature of chemical bond between PO_3 group and only a few metallic surfaces. This year we added to goals : One is to study whether the absorption enhancement of PO_3 can take place on various typical metallic and alloy surfaces. Another is to investigate the possible change of properties of metallic surface due to the polymer adsorption. We will construct a PC cluster to perform most of the computing task in this project, and use extensively many finds of analysis theory and program tools to study the results of our Quantum Mechanics calculations.

Technical transfer will provided to the industry to carry on further research of similar type.

Key words :

CASTEP, Quantum mechanics, anti-corrosion coating material

背景目的

塗料化學是一門與民生息息相關的領域，舉凡器物表面之保護，不管是阻隔光、電、滲透等物理現象或是氧化、腐蝕等化學過程，塗料在今日文明中可說是不可或缺。塗料區隔了兩個物理狀態或是物質組成迥然不同的世界，而創造了人類在器物與工具利用上的無限可能性。既然它如此重要，因此希望塗料強固耐用的預期是必然的。高分子技術的應用，使得塗料材質本身設計變為可能，而能發展出在機械性或化學特性上能因應各種功能上需求的高分子塗料。在這其中的一個重要應用，即子計畫二中提到的，設計出對金屬表面吸附力強的含磷酸環氧樹脂塗料以對抗腐蝕。在這一個問題上，塗料對表面的附著力是決定塗料品質的最重要因素之一。

在實驗上已經知道，當使用含有磷酸根的高分子環氧樹脂作為塗料時的，它對鐵的附著力可以被加強。但是同樣的塗料在其他種類的金屬表面何如鋁、鋅等卻有大不相同的附著力。如果我們可以了解其機制，則必將對子計畫二之抗腐蝕塗料的發展產生極有利的影響。

本研究計畫，就是希望從精確量子力學計算之方法出發，試圖從原子尺度的觀點，來了解含磷酸根環氧樹脂中其高分子鍊上的各重要單元在吸附時所扮演的角色。因為從微觀的角度來推想，塗料在光滑金屬表面之附著程度的強弱，必然是取決於塗料分子和金屬表面所發生的交互作用，然而高分子上的分子結構是各式各樣的都有，自然當它吸附於金屬表面之上時，交互作用也就各有其不同的貢獻。在本研究計劃中，我們最想要了解的，就是為什麼環氧樹脂這樣的高分子在含有磷酸根時，其與鐵的結合力會變強，在分子鍊兩端之磷酸根和在分子鍊上的磷酸根可能以單配位與金屬原子發生鍵結，也可能以多牙鉗狀的方式去與抓住金屬原子。其他尚有高分子鍊上的 COH 也可能因為其極性的關係而與金屬表面有作用。經由量子力學計算，如果我們知道那一種機制有較強的鍵能，則可以確認高分子鍊兩端的磷酸根是否如預期良好附著力的主要貢獻，並且也可以得知高分子鍊上的 P=O 在整個材料的黏著力上扮演怎樣的角色。

由上述的說明可以知道，分子構形、鍵能、電子分佈、原子排列等微觀尺度的物理量，是用來了解黏著力強弱機制的關鍵。然而，與塗料與金屬表面之間附著力的研究，仍是一個具有挑戰性的課題。首先，從實驗資料的來源來看，磷酸根與金屬表面交互作用之實驗研究並不常見，原因是大多數金屬表面化學或物理吸附的研究其對象都是如 CO、CO₂、NO、等小分子，如此才能讓表面分析的實驗較為可行，然而磷酸根 PO 甚少存在於簡單的氣體分子的組成之中，因此也就不像 CO 與 NO 那樣，在與金屬表面之鍵結上有充足實驗數據。其次，從理論計算的觀點，由於金屬表面與高分子在幾何上的本質都是延伸性的，因此極不適合以分子團的方式來模擬，這也就是說，化學家常用的量子化學程式在此並不合用。更重要的是，我們所探討的問題涉及金屬的表面，它是能

帶的問題，而非只是孤立金屬原子或原子團只由能階來描述即可，就其材料的本質來看，必定要用固態物理所擅長的能帶電子結構方法。

本計畫申請人過去多進行固態物理及表面物理的電子結構計算

[Ref.1,2,3]，也曾經參與對於過渡金屬表面與分子的交互作用 [Ref.4,5,6] 以及共軛高分子的力學特性 [Ref.7] 等研究。在本計畫中，金屬表面與高分子共存，並且磷酸根官能基將會與金屬表面產生交互作用。於是我們便可借助過去在處理分子團與週期性系統交互作用的技術，來進行本計畫中的一系列計算。如此一來，高分子鍊也可以模擬成週期性無限延伸的長鍊，而不必因就於傳統量子化學之分子團計算必須取一個有限大小的限制。總之，固態物理的能帶結構方法，使計算可以忠實地模擬金屬表面，又完全不會有非週期性方法中所必然會伴隨的不真實的邊緣效應。這也就是為什麼，我們在固態表面物理能帶計算上的技術及經驗，可以成為進行此一計算工作之優勢。

從研究方法的設計與規畫來看，應用科技研究的成果及其獲得的經驗與方法，如果不能有效地轉移給業界，則成效必然是大打折扣。本研究計畫中的量子計算是絕對不同於一般純學術研究的曲高和寡型計算，具有技術轉的價值和條件。在價值方面，此程式 CASTEP 是一個知名於學術界的程式，具有多種先進的設計以便精確地解出複雜系統的電子結構及所有相關物理量，並且核心發展小組仍不斷地引入最新的學理以便提昇其效能，讓中小型工作站也能夠進行高品質的運算以解決極複雜的問題。自 1991 年被開始使用至今，在知名期刊上已有百篇以上文獻報告各式的應用，可謂相當成熟穩定的技術。在條件方面，CASTEP 的商業化版本 Cerius 2 • CASTEP 由全世界規模最大的專業科學計算軟體公司 Molecular Simulation Inc. (MSI) 發行，結合了當今最優良的 3D 圖界面技術，再複雜的電子雲分佈與化學鍵連結都一覽無遺。特別為了容易操作而設計的使用者界面，更使得執行複雜的量子運算有趣如動畫遊戲。尤其是此程式有大型的軟體公司發行與支援，將來計劃完成且技術轉移之後，中油也不必擔心軟體的支援昇級以及人員的訓練等問題。

計畫申請人正好也是 CASTEP 程式發展小組的一員，且已經有七年使用及開發 CASEP 程式之經驗。個人在研究工作方面的重心即是發展、應用、及推廣此一量子力學計算，目前更執行國科會國家高速電腦中心之中英國際合作專案計畫，參與程式新功能的開發以及定期在高速電腦中心舉辦講習會（兩個月一次），以協助來自各界之新使用者利用 CASTEP 來進行諸如半導體特性、金屬表面結構、觸媒機制、非線性光學吸收等應用材料研究。我們因此有把握在本計畫完成之後，不但能將研究的結果提供中油參考，並且我們保證對本計畫過程中使用之方法、策略等全盤的規劃框架與實際進行之步驟及模式，透過結案報告的整理以及人員訓練的方式，協助中油或中油指定之研發單位，使其具備相同的研究能力，以利其在高分子科技上進行更深入的研究。

Ref:

(1)

V. Milman, D.E. Jesson, S.J. Penneycook, M.C. Payne, M.H. Lee and I. Stich
Large Scale ab initio Study of the Adsorption and Diffusion of Ge Adatom
on Si(100) Surface

一環氧做各種不同的反應，另外在環氧樹脂主鏈上的氫氧基也可用來進反應，以達到環氧樹脂改質的目的。

用環氧樹脂改質後的聚合物物性取決於被改質聚合物本身的特性、環氧樹脂的構造、分子量以及混合比，此時依被改質樹脂與環氧樹脂之間是否起化學反應而有不同的處理方法，改質的方法有二種：

- (1)化學方法 經共聚合，共縮合，接枝聚合，架橋反應等化學反應而改質。
- (2)物理方法 可以摻混聚合物，填充劑，或是添加物等。

在本實驗中使用二乙基三胺(diethylene triamine DETA)與二硫化碳反應，先得到二硫代胺基甲酸鹽，再用此化合物與小分子量之環氧樹脂($\eta_{sp}/c=188$)進行鏈延長反應，將二硫代胺基引入環氧樹脂主鏈上，利用硫原子與金屬有強大的螯合能力，使得環氧樹脂亦具有金屬螯合功能。

Physical Review B 50, 2663 (1994)

(2)

K. Refson, R.A. Wogelius, D.G. Reaser, M.C. Payne, M.H. Lee and V. Milman
Water Chemisorption and Reconstruction of The MgO surface

Phys Rev. B 52, 108 (1995)

(3)

C.M. Goringe, L.J. Clark, M-H. Lee, M.C. Payne, I. Stich, J.A. White,
M.J. Gillan, A.P. Sutton

The GaAs(001)-(2x4) surface: Structure, chemistry, and adsorbates

Journal of Physical Chemistry B, Vol.101, No.9, pp.1498-1509 (1997)

(4)

P.Hu, D. A. King, S. Crampin, M.H. Lee and M.C. Payne

Gradient Corection in Density Function Theory Calculations for surfaces:

CO on Pd(110)

Chemical Physics Letters 230, 501 (1994)

(5)

Q. Ge, P. Hu, D.A. King, M-H. Lee, J.A. White, M.C. Payne

Site Symmetry Dependence of Repulsive Interactions Between Chemisorbed
Oxygen Atoms on Pt-(1x1)

Journal of Chemical Physics, Vol.106, No.3, pp.1210-1215 (1997)

(6)

P. Hu, D.A. King, M-H. Lee, and M.C. Payne

Orbital mixing in CO chemisorption on transition metal surfaces

Chemical Physics Letters, 246, 73 (1995)

(7)

R. Fu, M-H. Lee and M.C. Payne

An ab initio approach to determining the parameters of the model
Hamiltonian H

Journal of Physics: Condensed Matter 8 (1996)

(8)

C.J.Zhang, P. Hu, M-H. Lee,

A density functional theory study on the interaction between chemisorbed CO and
S on Rh(111)

Surface Science, Vol.432, No.3, pp.305-315 (1999)

(9)

J. Lin, M-H. Lee, Z-P. Liu, C-T. Chen, C.J. Pickard

Mechanism for linear and nonlinear optical effects in beta-BaB₂O₄ crystals

Phys. Rev. B-Condensed Matter, Vol.60, No.19, pp.13380-13389 (1999)

背景目的（第二年）

世界各先進國家之高科工業及政府，莫不投注大筆研發費用於擴充電腦模擬，實乃因為 21 世紀之產業競爭，能掌握對於材料更多的技術及資料者，就能領先。而高精密度的量子力學電腦模擬配合在新一代計算機，能協助人類預測及分析補強實驗之不足，已經在設計新材料上已經扮演了無可取代的角色。我們的計畫在收成去年之幾個不錯成果下，也要更進一步。

去年（第一年）的計畫著重在比較不同官能基對金屬表面吸附力的大小，以及以量子力學計算的結果來尋求化學鍵上的解釋。在今年（第二年）的計畫裏，我們除了延伸第一年計畫中使用週期性邊界條件的量子力量計算方法，以便更深入了解磷酸根能增強對金屬黏著力之機制。今年則將計畫擴展到鋁和鐵以外的金屬，甚至合金，使本研究案其成果之適用性更為推廣。我們希望能夠藉著對不同種類金屬的計算，來建立金屬之表面能帶結構與高分子鍊上各種官能基能階之間的關聯。其方法是量子態密度的分析，來獲知高分子與數種典型的純金屬和合金在量子態上混成的模式，進而分解出何種分子片段對何種金屬類型之黏著力影響大，何種影響小。延續第一年的計畫，一旦計算的結果累積越多，我們便可以開始建立知識庫與經驗法則。亦即在應用層面上，在不必施予任何表面的預先處理的情況之下，可以預測如何以高分子小鍊上之分子構成設計為手段，來針對個別的金屬或合金表面，作吸附力黏著力的最佳化。

今年（第二年）的另一個新增的工作目標，則是在研究整條高分子鍊與金屬表面之量子態交互作用，以及這些機械性的吸附會引發表面什麼樣的物性或化性的改變。例如功函數是由表面的電偶極造成，不透明物質的色澤是來自表面量子態的光學躍遷，而氧化（銹蝕）的難易程度則取決表面的化學活性，這些性質都會因為表面電子結構的改變而有所變化，因此也就會受到吸附物的影響。一般小分子在氣相及溶液中，與表面接觸而發生交互作用時，在排列或方向性上有完全的自由度（由熱力學條件決定）。但高分子為鍊狀結構，其上之分子片段及官能機在與表面發生交互作用時，由於構形上的約制而只有部分自由度，因此即使帶有特殊的分子片段或無機金屬元素，它們對於化學反應及物理現象所造成的影響，都不像完全自由的分子。這個特性的重要意義是，利用高分子材料設計，我們在傳統的熱力學物理控制之外，多了一個調制表面物性的方法。高分子在微觀的世界裏，是以其自身獨特的有序鍊狀結構，夾帶具調制表面功能之無機及過渡金屬元素以達到控制材料的目的。例如在表面或界面塗佈以高分子來攜帶用以調制表面之分子，可以防止這些擴散進入固體內部而失去調制的功能。如此有別於以溫度等傳統物理調控方法，對表面成長與表面處理科技都是多一種選擇。

一般分子力場方法固然可以模擬長串的分分子鍊（但也僅有機分子鍊才較準確），但由於已經涉及化學鍵之斷裂與生成，也涉及受調制的表面其光學、電學及機械特性都有所改變，因此只能以本研究案中所使用量子

力學計算來研究，才能精確地處理高分子調制所引發的物理與化學變化。

量子力學計算的本質就是近似取得較少，故較精確。但往往產生大量的波函數資料，如果沒有適當的工具分析，則徒勞費時而仍無法獲取有用的資訊。在今年度的計畫我們要利用更多類型的分析理論及程式工具。在計算方面另一特色，是要利用個人電腦叢集來進行平行運算，這是近年來科學運算的新趨勢，也是量子力學材料模擬的新方向。

方法步驟（第二年）

以下實際地說明我們要取得什麼樣的物理量，而來獲得什麼樣的資訊：

（一）利用 Cerius2 3D 工具介面建立各式高分子與不同種金屬之交互作用的組態

（二）使用量子力學計算程式 CASTEP 取得吸附前後的系統總能量，即得鍵能的大小而知不同官能基在鍵結（黏著）力上的強弱

（三）利用 LCAO 方法分解波函數而取得各原子對能階、化學活性及化學鍵的貢獻

（四）進一步代入各種物理量（表面電性、光學性質）的求值公式中取得並以波函數分解其中的貢獻

（五）歸納各前項資料，建立關聯性，提供預測的基礎

雖計算機的速度很快，但高分子與金屬表面在微觀層次上的各式交互作用的狀態很多，所需計算的條件變化很多，因此也有大量的資料與圖形需要分析與歸納（如態密度圖、吸附相關之特定軌域電子雲分佈圖）越是精細與細密的計算結果，越是需要越是需要人力才能獲取正確而有用的結果與預測人力。人力在本研究案的成績表現上佔有很重要的比重。以去年度（第一年度）的計畫為例，原有規劃專任研究助理，但並未獲補助而以兼任研究助理代替，在計畫的執行中的確造成不利與不便，這是因為助理研究人員經驗的不足及時間不足。這是因為兼任助理由現在在學之學生擔任，其個人在校內有助教課及一般性的學習，因此投入計畫案研究的時間會受到壓縮，會而導致在進度控制時壓力較大。固然計畫主持人應負時間掌控之責任，但真實的情況的確造成在進度方面未能如最初預期之快速，而且是人力的因素為主。希望今年可以規劃一名專任助理，如此則一人已經足夠，或者是三名研究生兼任助理才能抵上一名專任助理之工作量。若果真由於經費限制，則仍希望能以人力資源為第一優先考量。

在工作的分配上，計畫主持人負責架設平行叢集、掌控進度、品質管制、人員訓練、分析結果、提出理論、解決研究上的疑難雜症，以及最後撰寫結案報告，並擇期以開個案研究研討會的方式進行技術轉移。而專任研究助理一人（或兼任研究助理三人）則主要負責操作電腦、收取資料、數據作圖、參與討論、採購耗材等。

爲了回答諸多金屬被高分子吸附上的基本問題，本計畫案規劃了許多精細費時的量子力學計算，至少爲去年總結構數之三倍，因此爲了確保計畫的順利完成，我需要在去年度計畫中已經調度加入運算的六個 CPU 工作站（SGI PowerChallenge 90MHz R8000x6）之外，另外擴充計算資源。鑑於計算上之需求量大增，但也爲了節省經費，故採擬舊瓶裝新酒的昇級方式，將本研究現有的平行個人電腦叢集（PC Cluster）其中較舊的一組八部由每台具 256 Mega Byte EDO Ram 的雙 Pentium Pro 180 MHz（即總記憶體 2 Giga Byte，共十六個處理器之運算能力），由昇級至每台搭載 512 Mega Byte SDRAM 的雙 Pentium III 550 MHz（即總記憶體 4 Giga Byte，共十六個處理器之運算能力），如此之昇級方案，將使新的平行電腦。如此將使總運能力大約提昇爲原來舊叢集的三倍，已經兩倍於本研究群原有之高達三百五十萬百萬台幣之 6 CPU SGI PowerChallenge 高速運算工作站之效能。如此兩套系統共同作爲新年度計畫之平台，方能滿足執行本計畫之計算所需。本研究群已有兩年利用平行個人電腦叢集進行量子計算的實務經驗，絕對有把握將本計畫的成功地在電腦叢集的平行環境下執行。利用平行運算來進行科學數值運算，是目前公認具有最佳效能/價格比的作法，若未來本研究案經中國石油公司採用，而貴公司希望得到硬體架構及系統管理方面之資訊與協助，則我們將樂意完全提供設定的文件及經驗與協助。

本年度計畫之現況說明：

本年度計畫的前幾個月，主要在基於去年的成果之上繼續提昇模型的真實性。模型越真實，則由量子力學第一原理計算出來所獲得的成果越準確，但計算所需之時間也就相對地長很多。另外，去年的金屬表面我們採用了純鋁及鐵鋁合金兩者來作為比較，並在這兩種表面上放置各種高分子鍊上的分子單元。本年一開始我們即引入兩種新的金屬表面，即純鐵及純銀。這兩種金屬雖然同屬於過渡金屬元素，但其表面化學特性則有明顯的不同。我們希望透過多種不同金屬表面的計算，來了解高分子鍊上單元與各種金屬表面交互作用的趨勢。除了提昇模型的真實性與擴大研究金屬的種類之外，我們也針對在去年度計畫中所遇到的一些困難試圖加以解決。鐵的收斂性問題是主要的議題。

以下分項報告進行的細節：

一、在提昇模型的真實性方面：

量子力學的計算又被稱為是第一原理的計算（First-Principle; *ab initio*），它最主要的精神是完全不採用實驗數據及經驗公式的幫助，全部由已知的基本物理定律出發，其間或許必須透過可控制的近似法來簡化其數學問題的複雜度，以便能讓電腦能利用數值運算來解決，但除此之外則完全沒有其他人為的參數進入問題的預設之中，因此能得到在電腦運算能力所能達到的極限下的最精確之理論計算結果。我們在本計畫中所使用的量子計算，是基於所謂的密度泛函理論（Density Functional Theory），所必須作的近似，以交換相效應（exchange-correlation effect）為代表。它簡化多電子體系內粒子之間複雜的交互作用，而成為一個純粹只是電荷密度的函數或泛函。這樣的簡化使我們得以用現今的電腦來計算材料相關的物性與化性，而能達到一定合理的精確度。

然而，除了在基礎物理公式必須引入近似之外，另有一個近似的層面是所有使用電腦模擬方法來解決科學或工程問題時所必須面對的。那就是微觀原子結構模型與真實世界裏的材料之間的差異。

畢竟一個巨觀世界裏的金屬表面，其原子總數的數量級是大於十的二十三次方個，這無論如何是沒有辦法用原子尺度的微觀電腦模擬來辦到的。況且即使直接計算如此龐大的系統，也不一定能回答我們要問的問題。因此，最合適的作法，是從問題的導向出發，先評估我們所關心的議題其物理量為何，再依需要

來選定模型的大小。如此既節省了計算時間，也符合了探討問題所需要的精確度，而不多作額外時間的浪費。

以本計畫案中的關心的物理量與化學特性而言，對我們最重要的是化學鍵的鍵能（或是在吸附發生時的吸附能）、高分子鍊上不同的官能團單元與金屬表面的化學鍵形式、以及不同金屬元素其表面的差異。這些量都是在小範圍的原子尺度下就可以決定的（一個化學鍵發生的有效範圍是一兩個埃之內，數個至十個埃以外的原子結構變化就很難影響到這個化學鍵。）。

去年的計畫中由計算時間並不充裕，模擬金屬表面時的原子層數僅使用兩層，這樣的作法雖然足以獲得初步的結果（見去年度的結案報告），但距離一般學術期刊在進行金屬表面吸附所用的層數（一般至少為四層）仍有一段距離。因此雖然去年的計算成果足以指出若干趨勢及方向，但要據此下一個嚴謹的結論則稍嫌不足。

本年度計畫一開始，即將所有的金屬表面模型之原子層數加厚，由兩層加為四層。如此做無疑地會大大地增加計算量，我們現階段由於都是小單元分子吸附在表面，因此我們把表面積略為縮小一點。未來繼續進行較大分子之吸附時，表面積再視需要而加大。目前在進行中的計算有純鐵、純銀、純鋁的四層原子層表面，由於此三者電子結構本質的不同，收斂的速度也不一樣，完成度依序為純鋁、純銀、純鐵表面。詳細的資料圖表我們將表列於後。

金屬表面模型之原子層數的改變這部分，也可以讓我們討論原子層數增厚對於金屬表面化學吸附之鍵能之準確性的影響，未來可以供使用相同或相似計算方法的研發單位作為模型建立時的參考。

二、在擴大探討吸附金屬之種類方面：

前面已經提及，上一年度所進行的表面黏著力計算以分子吸附在純鋁及鐵鋁表面上為主。而本年度計畫的重點之一是擴大金屬表面的種類。現階段所正在進行中的是純銀與純鐵的分子吸附計算。我們知道銀與鐵皆屬於過渡金屬元素，但是它們的物理性質（如磁性）及化學活性（氧化鐵、硫化銀）皆有很大的不同。我們想要知道含有磷酸根在的環氧樹脂在吸附於銀上與吸附於鐵之上有什麼不同，又若兩者與也要與純鋁比較又如何？從基本的化學觀點來看，鋁、鐵、銀三者最主要的差異就是沒有 *d* 電子軌域、半填滿 *d* 軌域、以至於全填滿 *d* 軌域。在本年度的量子力學計算裏，我們將有機會看到，原子之電子組態的不同是如何影響到不同分子單元吸附於其上的化學鍵電子雲狀態的差異，以及鍵能的不同等。這對於了解高分子及有機物對金屬表面黏著力的基本機制將有很大的幫助。

對於防蝕塗料的開發而言，高分子對於鐵的黏著力自然研究的最重要課題。如何從對鐵表的一系列精密計算來獲知最佳化的材料可能為何，是本計畫所期待的。而對於銀而言，不同的高分子鍊上的單元，尤其是磷酸根，對在銀表面的

吸附上扮演怎麼樣的角色，也可以從計算上得到答案。不同金屬元素的表面，對於吸附效應所造成的差別，有可能成為分子設計導向的新材料（如保護膜）的開發提供線索。

三、在解決去年度計算上之困難方面：

本年度前六個月的工作，除了兩面所敘述的兩點之外，我們也著力於調整純鐵表面的收斂性測試。這是延續去年度計畫所遇到的問題。

但由於鐵及鋅（鍍鋅鐵片的表面是鋅而不再是鐵）是本防蝕研究兩大重點物種，因此我們專門針對如何使鐵的計算能夠快速穩定地收斂，進行一系列有系統的參數調礎及測試。

進行鐵表面之計算之所以不易收斂的原因，我們認為極可能是因為半填滿之 d 軌域很多，因而有別於其他金屬表面如鋁（沒有 d 軌域）及銀（ d 軌域填滿）。其詳細的理由說明如下：凡是基於第一原理的量子力學計算方法，都需要利用自洽場的模式來反覆迭代以便求得量子本徵值問題的解，也就是本徵值（能階值）以及本徵函數（波函數）。值得注意的是，求解波函數及能階的過程皆須針對某個特定的位勢函數進行微分方程式的求解（波動方程式本身是一個二階微分方程式）。然而，電子所感受到的位勢除了來自原子核的吸引力位勢之外，也還有其他電子所構成之電荷分佈所造成的排斥性位勢。前者具有一簡單之形式，只要原子核之位置固定即確定，而後者則不然，這是因為真正的電子波函數尚未解得，因此無法無法定出電子電荷分佈對位勢的貢獻，有一點像是雞生蛋、蛋生雞的問題形成一個邏輯上的死結，讓人無法用有效的數學方法一次就完全解出這樣的問題。所幸，雖然無法一次解出，我們仍然可以利用循序漸進的手段慢慢地逼近正確的答案，就是採用自洽場的策略。在不知道正確解的情況之下，先猜測電荷分佈，則位勢函數可以先行確定，以此一位勢求解所得之波函數及能階自然不是正確的答案，但是我們既然有了波函數，便可以建立電荷分佈而定出位勢，再針對新位勢再解一次本徵值問題。如此反覆迭代循環，直到電荷分佈不再有明顯而足以影響求解結果的改變為止。如此自洽的條件也就得以滿足，原本的問題也得到解答。

另一個值得注意之處，是自洽場的方法本身並不能保證自洽條件的達成，當這種現象發生的時候，我們就會看到能量或本徵值無法逐步地趨近到某一個固定數值，而是呈現跳動變化。如果進一步畫出電荷密度在空間中的分佈來看，會發現電荷分佈有不連續的移動變化。這些都將造成自洽條件無法達成，而解無法求出的狀況。

而這種現象在進行金屬計算時尤其嚴重，這是因為今對於金屬而言，每一個能帶結構的 k 值上其電子的佔據數都不是固定的，不像是在半導體或是絕緣體那樣。每個金屬的能帶 k 值上應該要填到的佔據數，需要經由所有量子態總的排序，從最低能階的態開始先填，直到佔據數等於系統應具備的總電子數為止，也惟有在這種情況之下，系統整體的電荷分佈才得以確定，以便用於建構下一

次自洽迭代所需要的位勢函數。在半導體或是絕緣體的情況，不同迭代次數之間的量子態或許波函數的樣子有不同，但是基本上皆是由同橈最低的那幾個量子態所構成，波函數的對稱性不因迭代而有重大變化，如此造成總電荷分佈也不會有劇烈的改變。而金屬則不然，在尚未達到最後收斂之前，不同對稱性之量子態在能階上的排列序仍一直會有變動，在費米面附近的量子態，最容易發生在上一個迭代其能量排序在低於費米面，因而要填電子，而下一個迭代則能量排序高於費米面，因而又不填入的情形。這種迭代間佔據情況的不確定性，就會造成以自洽方法計算金屬時其位勢不斷的跳動不穩定，因而導致自洽條件無法達成，而整個計算無法收斂的狀況。

金屬計算不易收斂是計算固態物理學上的老問題，前人已有數種標準的策略來克服此一困難。其基本的方法主要有以下幾類：

a. 虛擬電子溫度（佔據數模糊化）

統計物理學告訴我們，在有溫度的時候，電子（費米子）在態的佔據情形滿足費米-迪拉克分佈，也就是在原費米能量底下也有空態，而費米能量之上也有佔據，不是全有或全無的狀況。如果在自洽場迭代的過程當中，我們自行假設一個相當高的溫度，則費米面上下附近的量子態都會部分有被填到，如此造成的總電荷分佈及位勢，就不易發生因能階排序的變化而造成很大的變動，這樣有助於自洽過程的穩定性及收斂達成。此一虛構的溫度應該隨計算迭代的過程而逐步減小，以回歸到正確的電荷分佈，由於已經逐步接近最後正的解答，因此溫度可以慢慢變小而不破壞收斂性。這種溫度與真正物理學上的溫度是不一樣的，因為收斂的過程中原子本身並沒有被移動，因此並不是在模擬真正的溫度效應。

b. 多個 k 值

若使用的能帶 k 值採樣越多，則單一 k 值上本徵值排序變化所造成的電荷密度變化也會因為只佔整體密度較少的權重因而有較小的影響。

c. 電荷密度混合

由於我們知道收斂過程不穩定的主因是電荷密度分佈的變化，因此把不同次迭代之間的電荷密度加以平均，如此可以直接減小其變動的程度。

d. 密度矩陣

密度矩陣在解量子力學問題裏是另一種有別於波函數的表來量子態的方法。透過密度矩陣的公式來處理量子力學問題可以避開直接將本徵態排序的問題，因而提昇自洽計算時的穩定性。利用密度矩陣方法需要利用完全不同的程式版本，本計畫基於時間與人力的考量並不針對此方法進行測試。

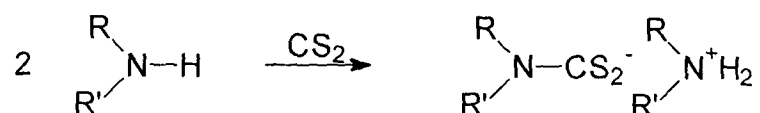
現階段之計算結果與圖形

一、模型建構說明：

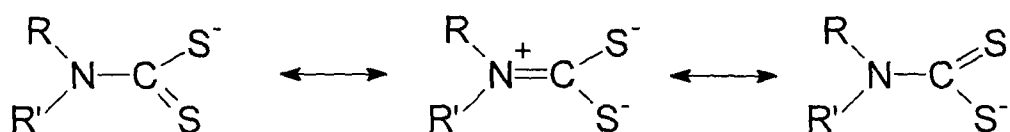
以去年的最佳化之後的結構作為本年度計畫的起始位置，對不同官能團在金屬表面的吸附進行量子力學計算。表面積一律取 2×2 ，原子層數為四層。CASTEP 進行結構的最佳化（以五十次移動為上限）。元素的膺勢以及其他相關參數的選取，採 Cerius2 介面的預設值。

二、投影態密度及鍵結軌域 3D 圖形：

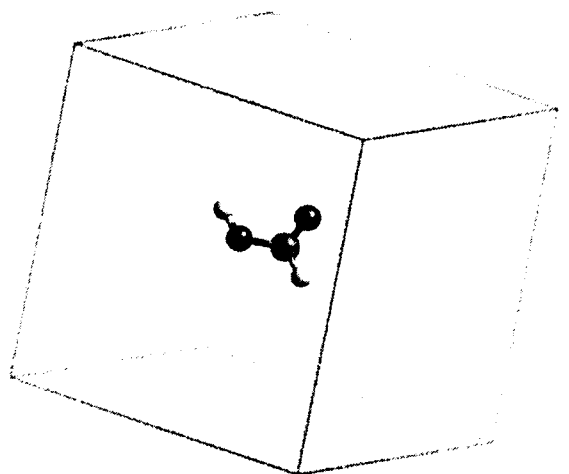
一級⁽⁴⁾或二級⁽⁵⁾的脂肪族胺類與二硫化碳的反應，早在一百多年前就有人開始展開研究。



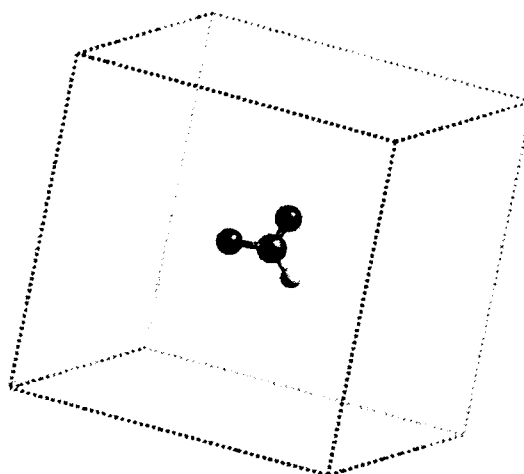
但是，反應所生成的產物二硫代胺基甲酸鹽⁽⁶⁾，是一相當的不穩定化合物，而且也很難去將此產物純化出來，在 K. J. CAVELL 等人文章中提及二硫代胺基甲酸具有三種不同的共振結構，如下：



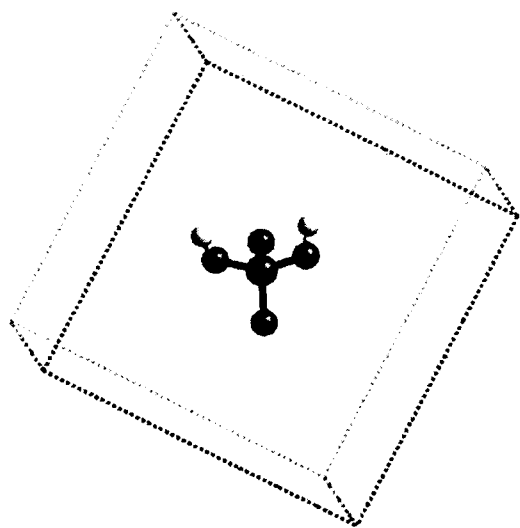
此產物通常是以 $(\text{RR}'\text{NH}_2)^+(\text{S}_2\text{CRR}')^-$ 之離子狀態下存在⁽⁷⁾，因此，若是在反應中加入一個鹼性的金屬，使其以錯合物的形態存在，生成二硫代胺基甲酸鹽，藉由此鹼性金屬來穩定所生成的產物。這一種方式，在 1875 年由 Hofmann 等人所發表⁽⁵⁾，他們是將二級胺與二硫化碳在氫氧化鈉 (NaOH) 的甲醇溶液中反應，這一個方法所生成的二硫代胺基甲酸鈉，即可以穩定存在。此法的優點不但是可以生成一穩定得產



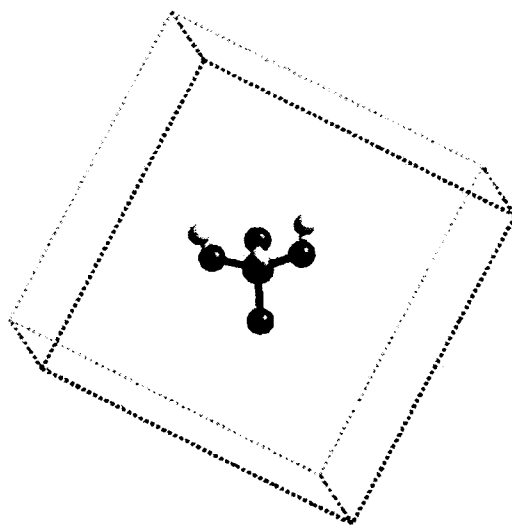
(1) 甲酸分子模型



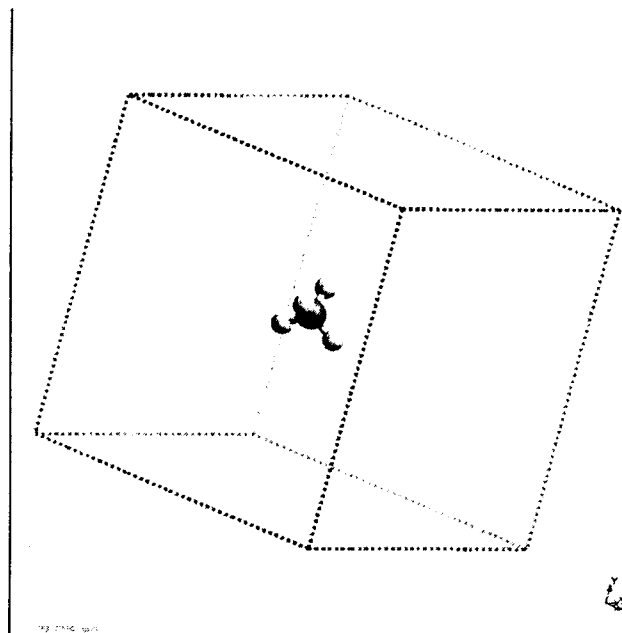
(2) 甲酸分子游離一個氫模型



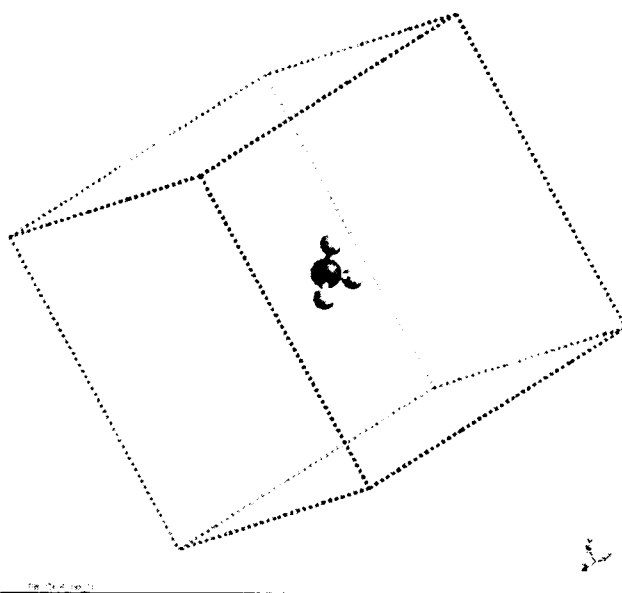
(3) 磷酸分子模型



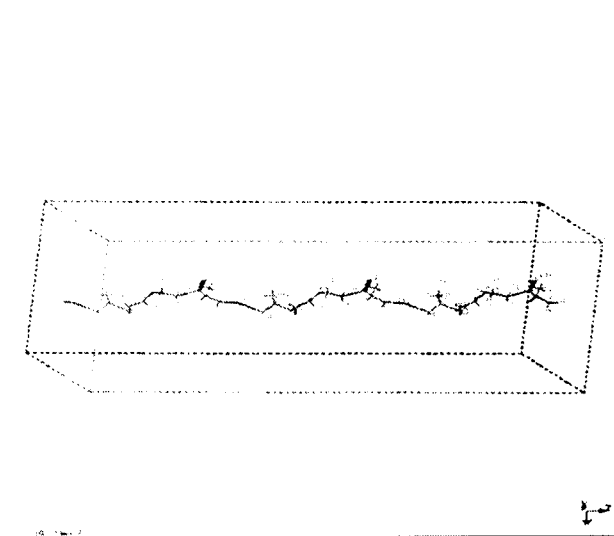
(4) 磷酸分子游離一個氫模型



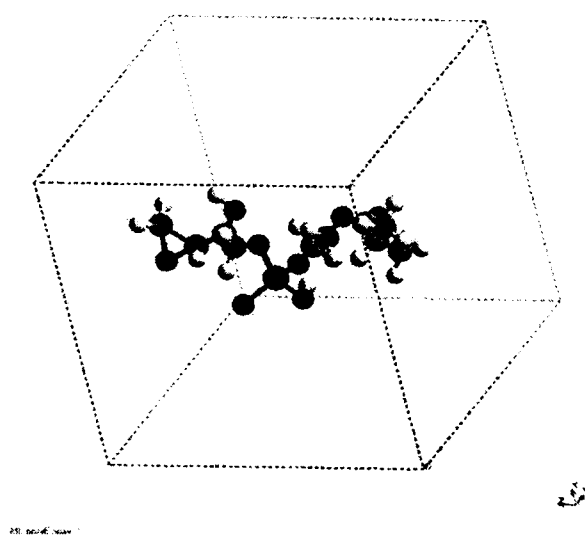
(5) 甲烷分子模型



(6) 甲烷分子游離一個氫模型

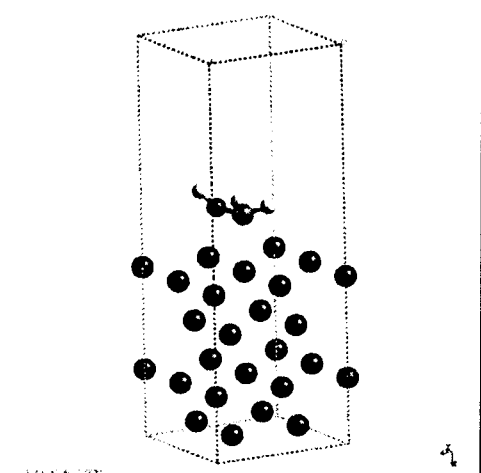


(7) 不含磷酸根的高分子鍊模型

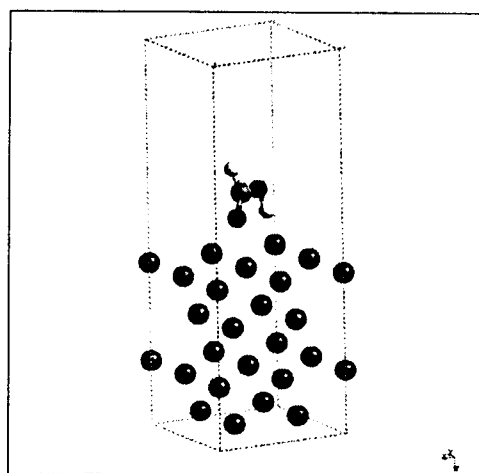


(8) 含磷酸根環氧樹脂的高分子模型

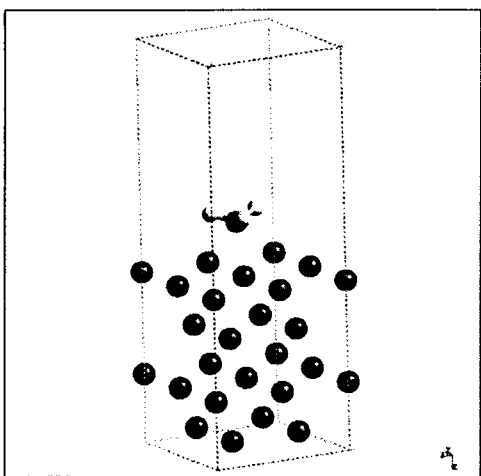
脫氫分子吸附在金屬表面之模型圖



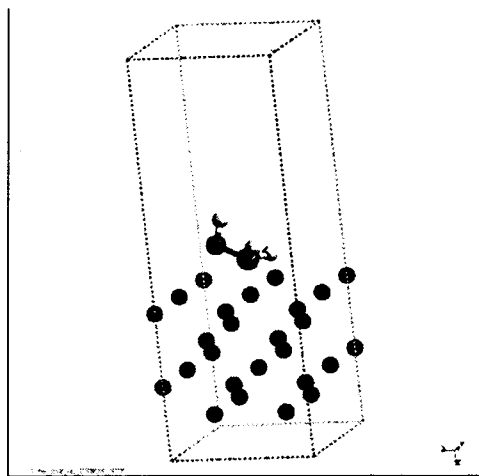
脫氫分子 CH_3O 吸附在 2×2 的 4 層銀表面上的模型



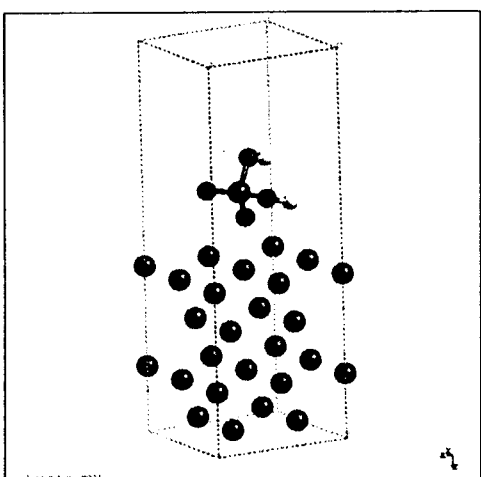
脫氫分子 HCOO 吸附在 2×2 的 4 層銀表面上的模型



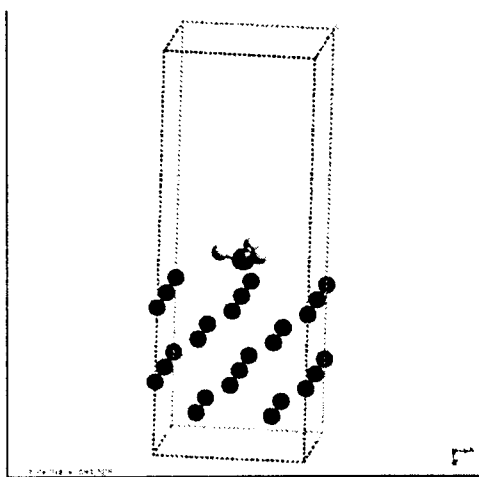
脫氫分子 CH_3 吸附在 2×2 的 4 層銀表面上的模型



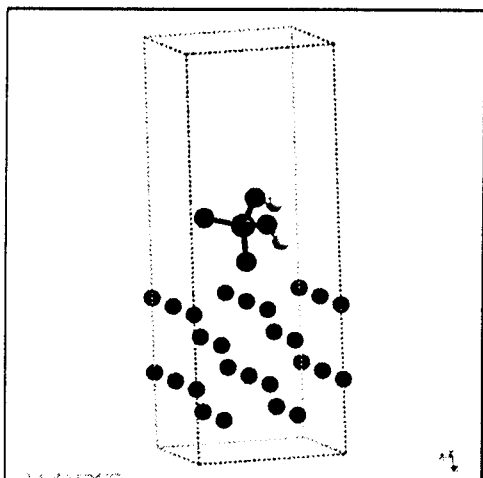
脫氫分子 CH_3O 吸附在 2×2 的 4 層鐵表面上的模型



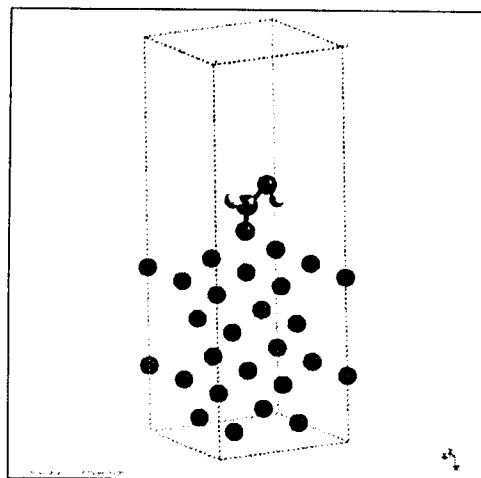
脫氫分子 H_2PO_4 吸附在 2×2 的 4 層銀表面上的模型



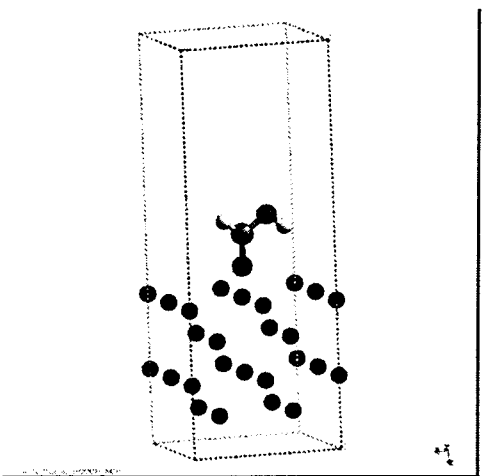
脫氫分子 CH_3 吸附在 2×2 的 4 層鐵表面上的模型



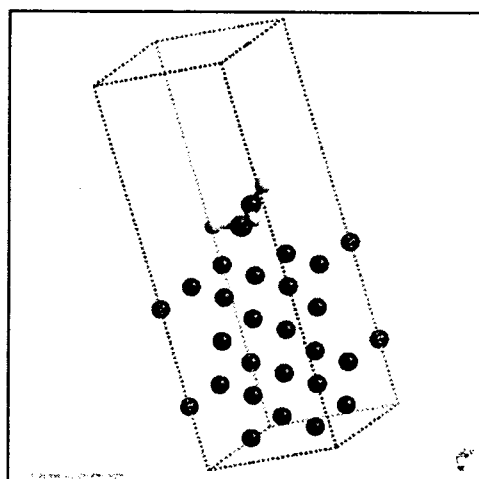
脫氫分子 H_2PO_4 吸附在 2×2 的 4 層鐵
表面上的模型



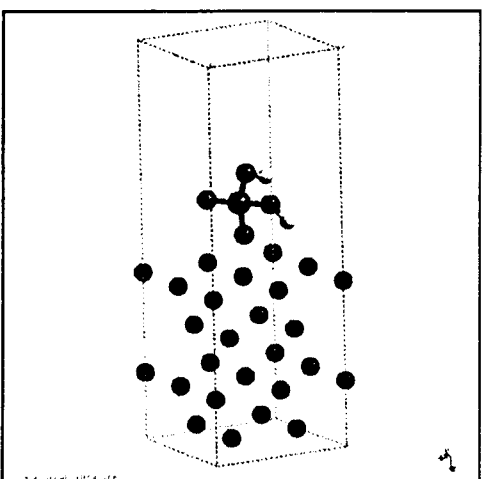
脫氫分子 HCOO 吸附在 2×2 的 4 層鋁
表面上的模型



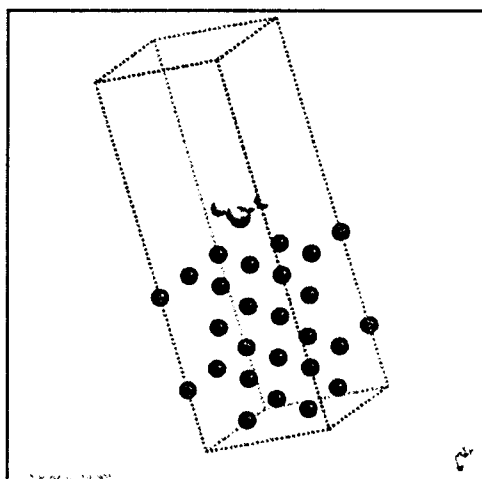
脫氫分子 HCOO 吸附在 2×2 的 4 層鐵
表面上的模型



脫氫分子 CH_3O 吸附在 2×2 的 4 層鋁
表面上的模型



脫氫分子 H_2PO_4 吸附在 2×2 的 4 層鋁
表面上的模型

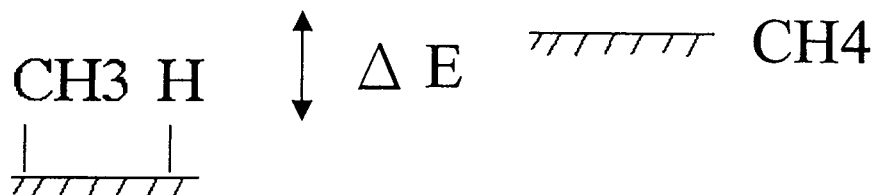


脫氫分子 CH_3 吸附在 2×2 的 4 層鋁表
面以上的模型

分子片段對金屬表面吸附能之計算方法：

一個中性的分子片段因距離逐漸靠近金屬表面而形成吸附的過程，其吸附能之精確的表示法應為：

$$\Delta E = E(\text{完整自由分子}) + E(\text{乾淨表面}) - E(\text{脫氫分子與氫共吸附於表面})$$



$$\Delta E = \text{hatched surface} + \text{CH}_4 - \text{CH}_3\text{H on surface}$$

然而，等號右手邊之第三項若要求得系統總能，要在一個模型之內進行金屬表面同時有脫氫分子與氫皆分別鍵結於其上的共吸附計算，其模擬範圍大、原子數多、複雜度亦較高，這樣的計算代價比較大。在此採取一個巧妙的簡化方法：

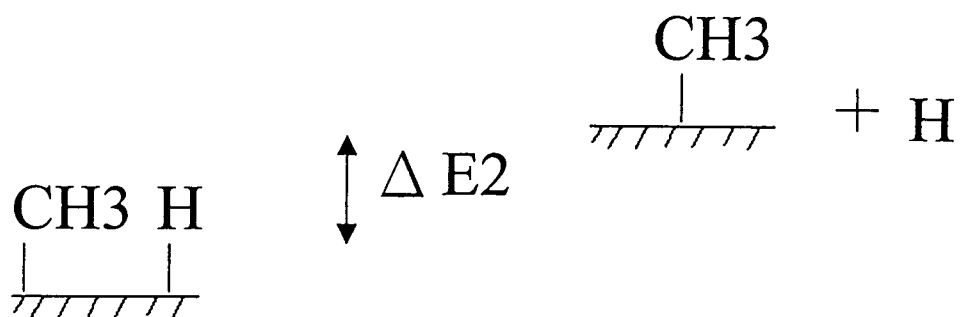
讓我們考慮在只有氫吸附之金屬表面上，氫原子的去吸附能可表為：

$$\Delta E_1 = E(\text{氫原子}) + E(\text{乾淨表面}) - E(\text{氫原子吸附於表面})$$

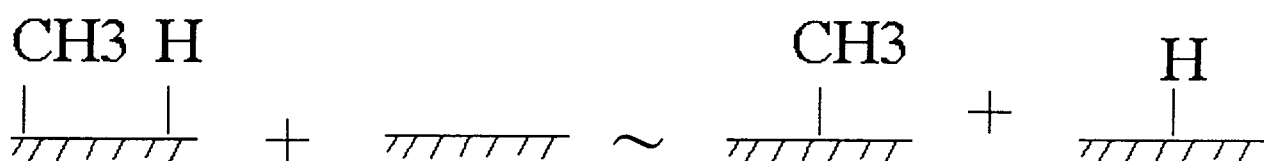


而對於有脫氫分子與氫原子皆分別鍵結於表面上的共吸附，其氫原子的去吸附能則表為：

$$\Delta E_2 = E(\text{氫原子}) + E(\text{脫氫分子吸附於表面}) - E(\text{脫氫分子與氫共吸附於表面})$$



一個頗合理的假設是，由於吸附的氫原子很小，離與其一起吸附在表面上的脫氫分子有一段距離，因此互相影響不大。



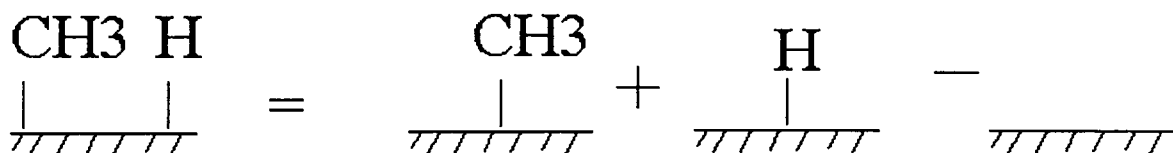
如此，則氫原子的去吸附能 ΔE_1 和 ΔE_2 將近乎相等，即

$$\Delta E_1 \sim \Delta E_2$$

由此可推得

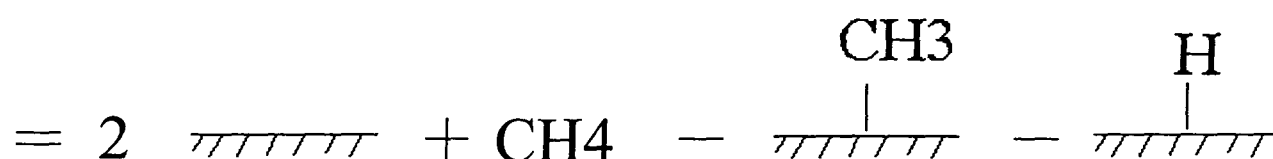
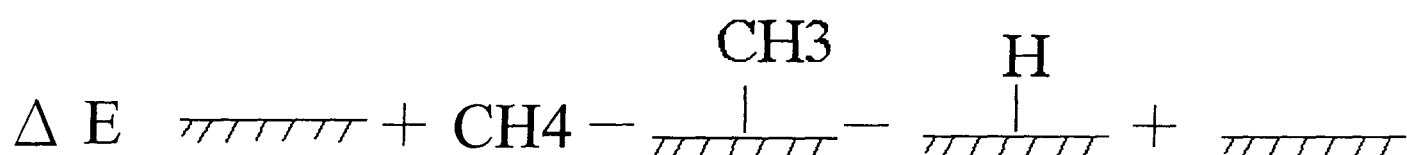
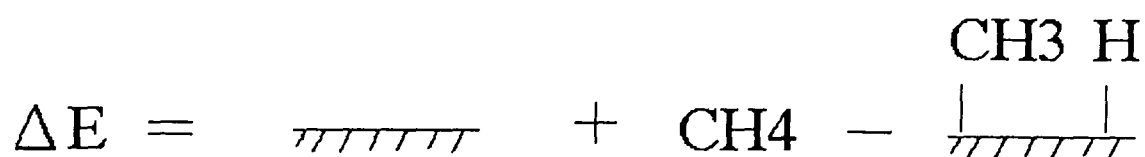
$$E(\text{脫氫分子與氫共吸附於表面}) =$$

$$E(\text{氫原子吸附於表面}) + E(\text{脫氫分子吸附於表面}) - E(\text{乾淨表面})$$



此式中等號右邊的三項都不需要共吸附計算便可以求得，而其結果恰可代回用於求得真正的吸附能 ΔE ，而整個過程都不必再有大範圍共吸附的複雜計算。本研究案中的一系列吸附能，即是此種方法獲得。

$\Delta E = E$ （完整自由分子）+ E （乾淨表面）- E （脫氫分子與氫共吸附於表面）



其計算結果如下表：

乾淨表面

鋁	-915.151 eV
銀	-16474.729 eV

分子

CH ₄	H ₃ PO ₄	CH ₃ OH	HCOOH
-216.757 eV	-1946.243 eV	-647.092 eV	-1045.276 eV
-217.742 eV	-1982.363 eV	-656.766 eV	-1062.062 eV

註：本次計算鋁是選用 norm-conserving 的膺勢，而銀的計算選用 ultrasoft 膺勢。由於不同的膺勢選擇將影響到其計算結果，所以在算吸附能時，鋁的部分需全採用 norm-conserving 膺勢，而銀的計算需全採用 ultrasoft 膺勢。上表中第一行是用 norm-conserving 膺勢計算結果；第二行是用 ultrasoft 膺勢計算結果。

鋁表面吸附脫氫分子

CH ₃	H ₂ PO ₄	CH ₃ O	HCOO
-1117.743 eV	-2849.1 eV	-1546.586 eV	-1961.596 eV

銀表面吸附脫氫分子

CH ₃	H ₂ PO ₄	CH ₃ O	HCOO
-16676.231 eV	-18463.627 eV	-17137.004 eV	-17559.593 eV

吸附氫的表面

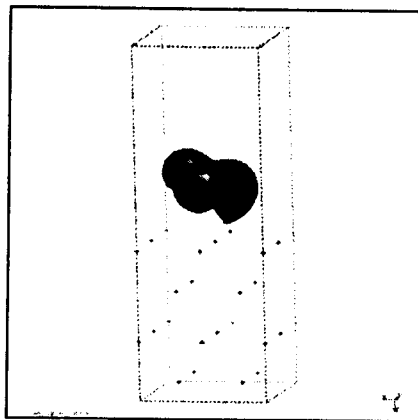
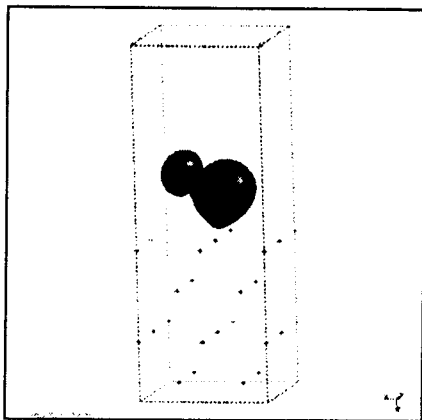
鋁	-930.470 eV
銀	-16488.984 eV

鋁表面吸附分子片段之吸附能

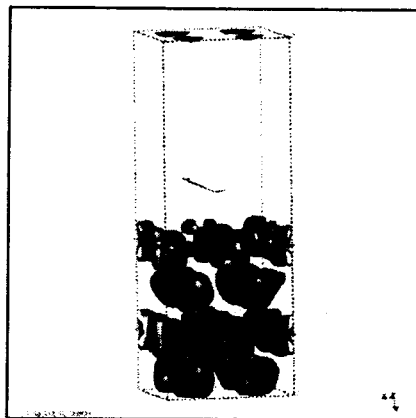
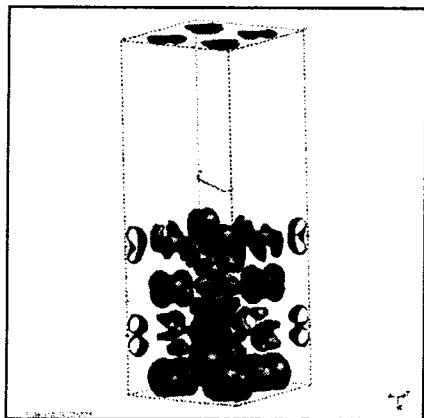
CH ₄	H ₃ PO ₄	CH ₃ OH
1.153 eV	3.024 eV	-0.422 eV

銀表面吸附分子片段之吸附能

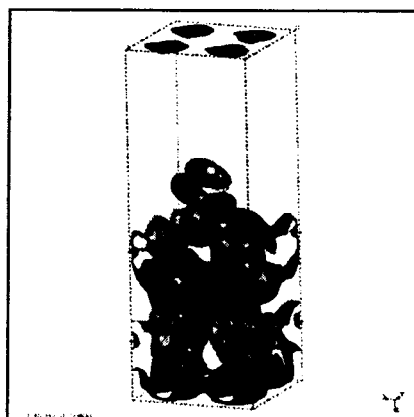
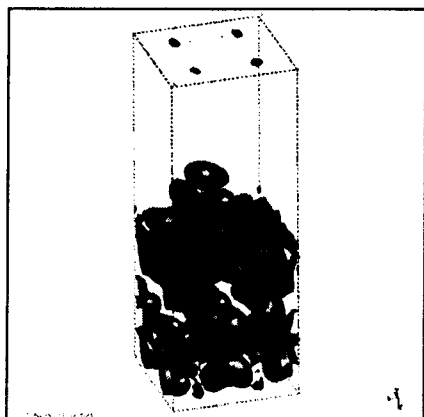
CH ₄
-1.983 eV



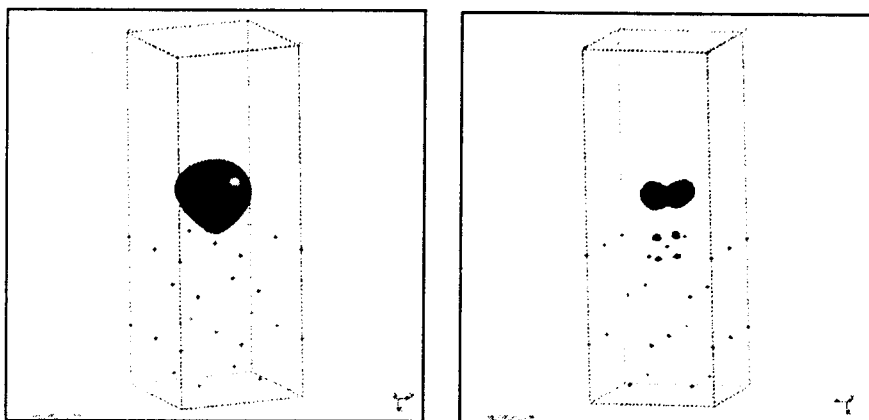
上圖為 CH₃OH 分子吸附在 Ag 表面之軌域電子雲分布圖
在此畫出第 2 和第 3 個 band
可以看出貢獻全部來自分子



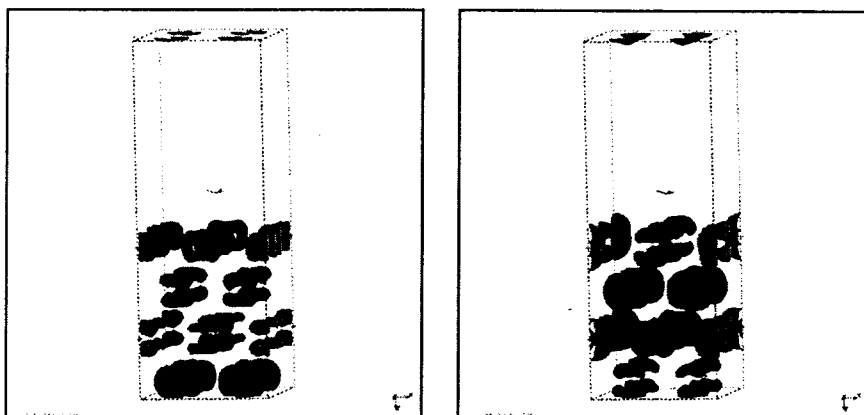
上圖為 CH₃OH 分子吸附在 Ag 表面之軌域電子雲分布圖
在此畫出第 88 和第 24 個 band
可以看出貢獻全部來自表面



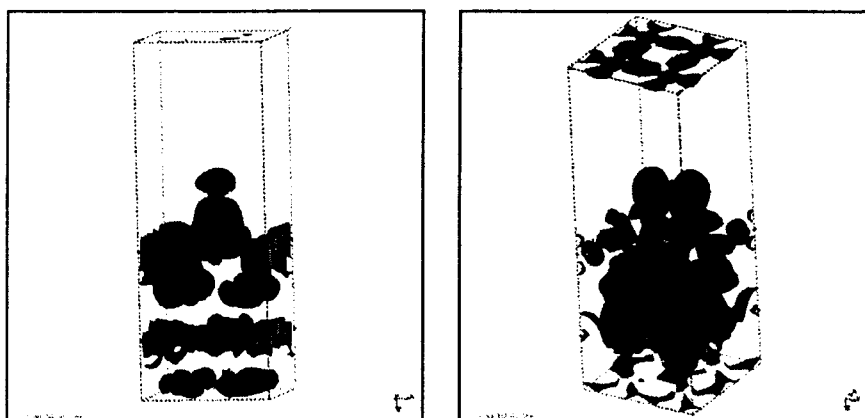
上圖為 CH₃OH 分子吸附在 Ag 表面之軌域電子雲分布圖
在此畫出第 18 和第 22 個 band
可以看出貢獻來自分子與表面間的鍵結或反鍵結



上圖為 CH_4 分子吸附在 Ag 表面之軌域電子雲分布圖
在此畫出第 1 和第 20 個 band
可以看出貢獻全部來自分子

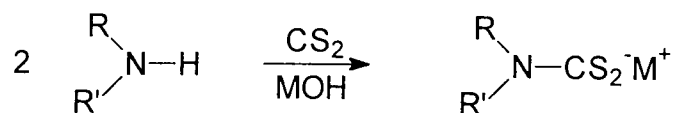


上圖為 CH_4 分子吸附在 Ag 表面之軌域電子雲分布圖
在此畫出第 85 和第 83 個 band
可以看出貢獻全部來自表面



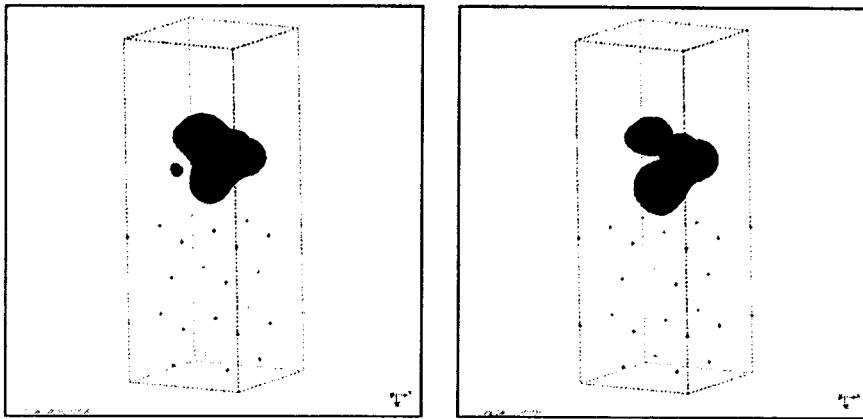
上圖為 CH_4 分子吸附在 Ag 表面之軌域電子雲分布圖
在此畫出第 89 和第 15 個 band
可以看出貢獻來自分子與表面間的鍵結或反鍵結

物，而且產物的產率也相當得高。

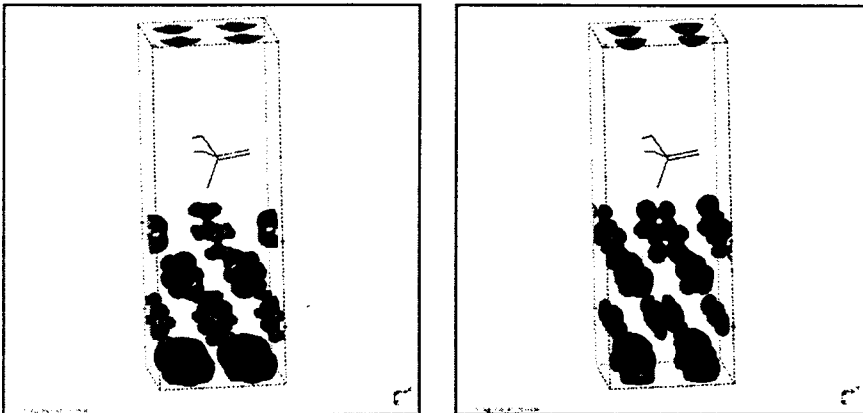


1943 年 Dimond 等人，將二乙基二胺與二硫化碳反應生成一種稱之為 nabam 的產物⁽⁸⁾，主要的用途是使用在農業生產的農藥，因為 nabam 具有良好的殺蟲效果外，對水的有不錯的水溶性，而不會殘留在農作物上，因此在當時被廣泛的使用。但目前已經沒有人在使用這一類的農藥，且 nabam 已經被列為禁藥而列管。

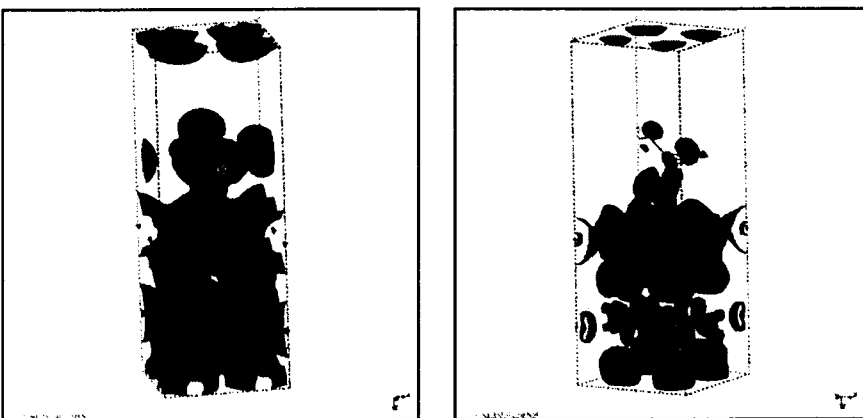
研究風氣的昌盛，官能基所具備的特殊功能也一一被發掘。在元素週期表中，與硫原素屬於同一族的氧原素，當氧與碳結合形成羧基時，也具有金屬螯合的能力⁽⁹⁾。在 1977 年，Shiro Kobayashi 及 Akira Yamada 等人的研究中⁽¹⁰⁾，將羧基利用化學反應引入到聚苯乙烯接枝乙基亞胺的主鏈中，並探討此樹脂與金屬離子如 Hg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 等二價離子的吸附效果，結果發現在低 pH 值(pH=1)時的吸附率沒有中 pH 值(pH=5)時來得好，此樹脂對於 Hg^{2+} 離子的吸



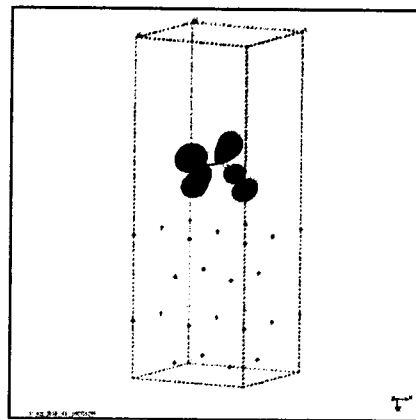
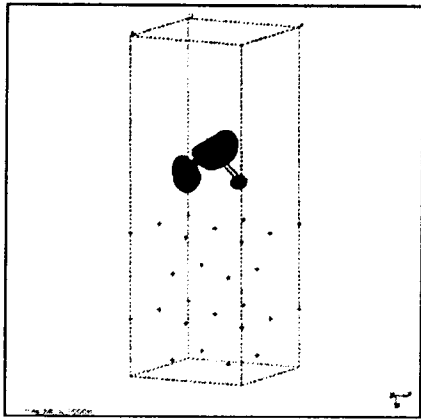
上圖為 H₃PO₄ 分子吸附在 Ag 表面之軌域電子雲分布圖
在此畫出第 1 和第 3 個 band
可以看出貢獻全部來自分子



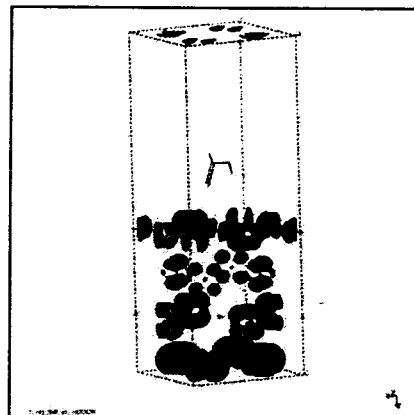
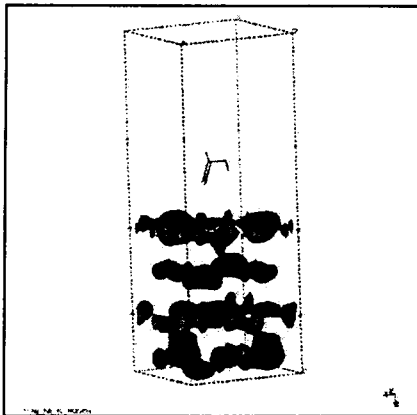
上圖為 H₃PO₄ 分子吸附在 Ag 表面之軌域電子雲分布圖
在此畫出第 91 和第 50 個 band
可以看出貢獻全部來自表面



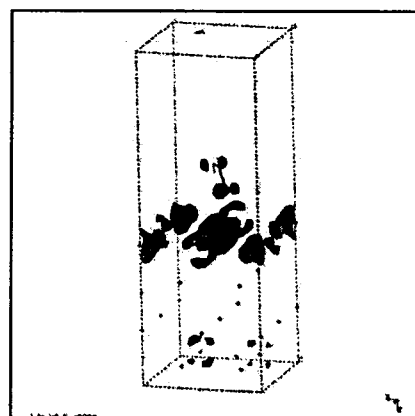
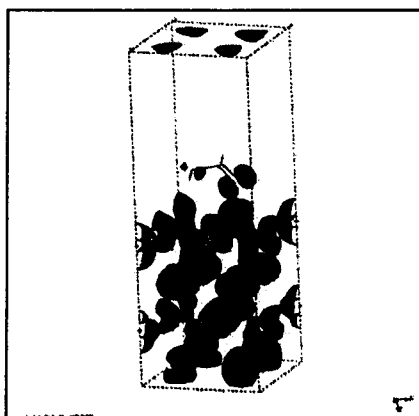
上圖為 H₃PO₄ 分子吸附在 Ag 表面之軌域電子雲分布圖
在此畫出第 72 和第 48 個 band
可以看出貢獻來自分子與表面間的鍵結或反鍵結



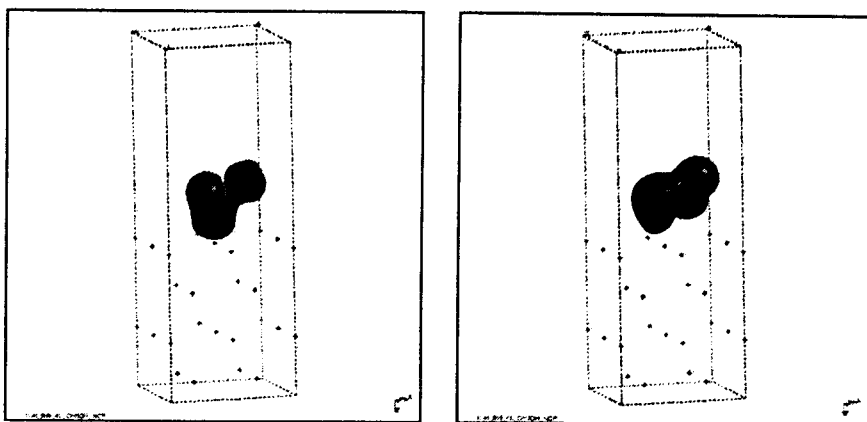
上圖為 HCOOH 分子吸附在 Ag 表面之軌域電子雲分布圖
在此畫出第 3 和第 8 個 band
可以看出貢獻全部來自分子



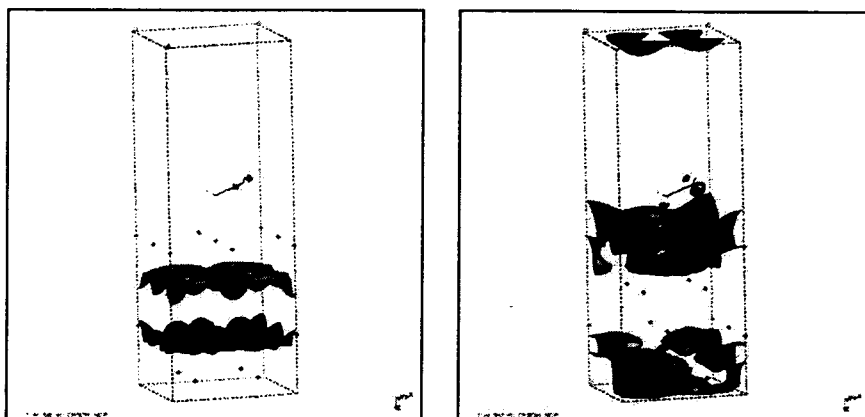
上圖為 HCOOH 分子吸附在 Ag 表面之軌域電子雲分布圖
在此畫出第 95 和第 91 個 band
可以看出貢獻全部來自表面



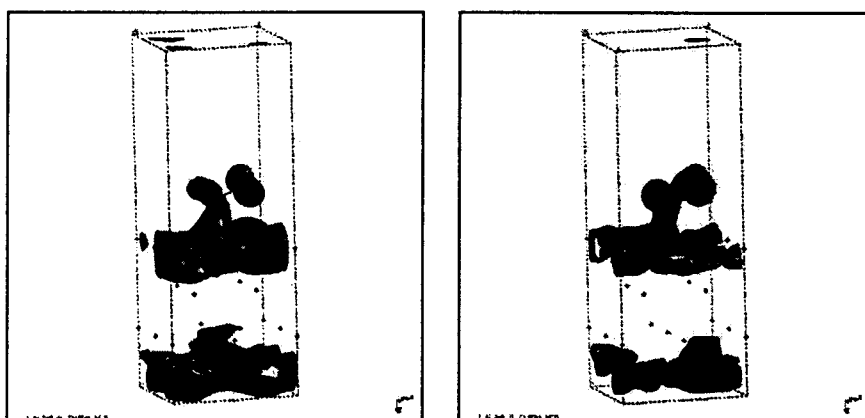
上圖為 HCOOH 分子吸附在 Ag 表面之軌域電子雲分布圖
在此畫出第 61 和第 49 個 band
可以看出貢獻來自分子與表面間的鍵結或反鍵結



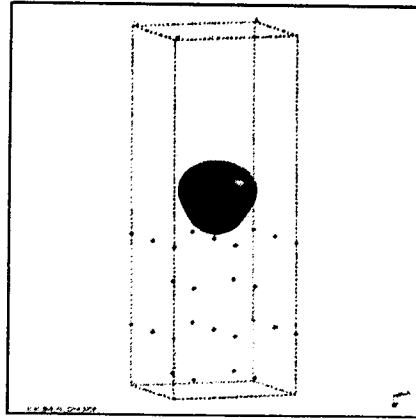
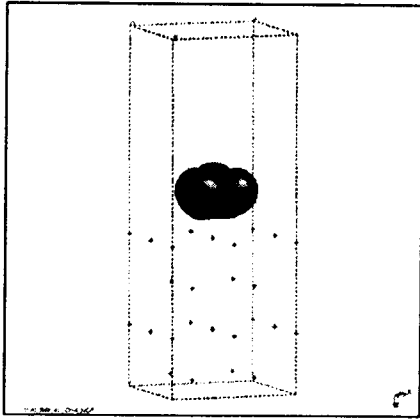
上圖為 CH₃OH 分子吸附在 Al 表面之軌域電子雲分布圖
在此畫出第 17 和第 4 個 band
可以看出貢獻全部來自分子



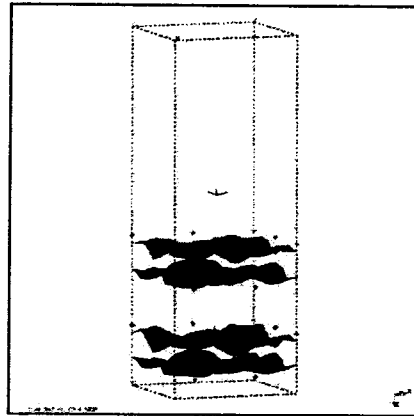
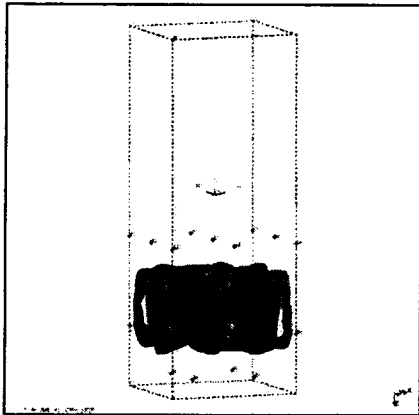
上圖為 CH₃OH 分子吸附在 Al 表面之軌域電子雲分布圖
在此畫出第 3 和第 27 個 band
可以看出貢獻全部來自表面



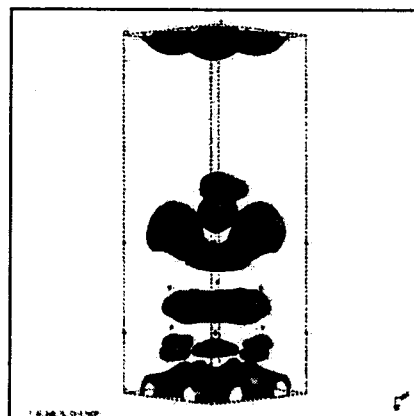
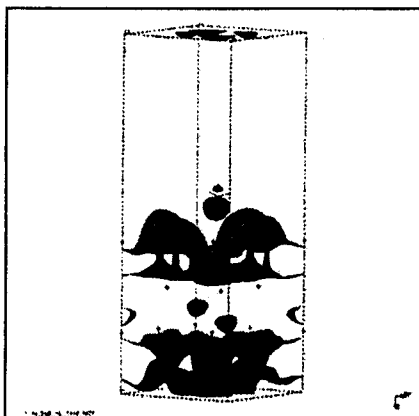
上圖為 CH₃OH 分子吸附在 Al 表面之軌域電子雲分布圖
在此畫出第 20 和第 16 個 band
可以看出貢獻來自分子與表面間的鍵結或反鍵結



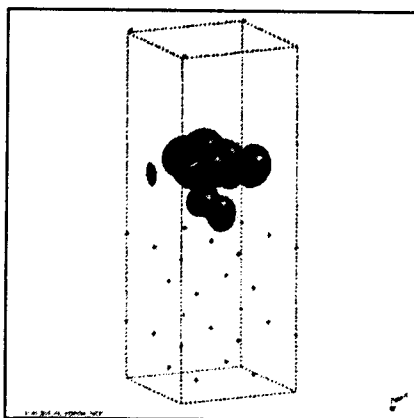
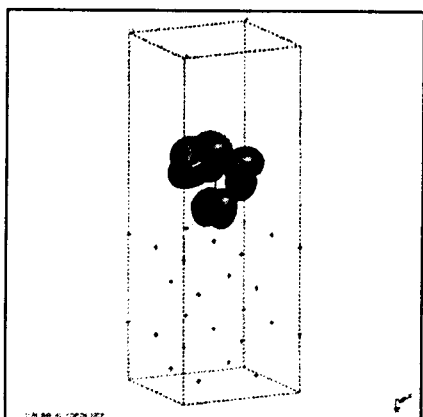
上圖為 CH₄ 分子吸附在 Al 表面之軌域電子雲分布圖
在此畫出第 11 和第 1 個 band
可以看出貢獻全部來自分子



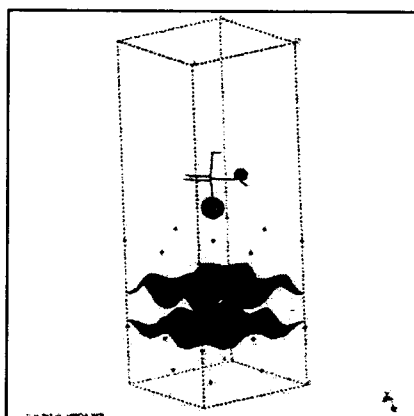
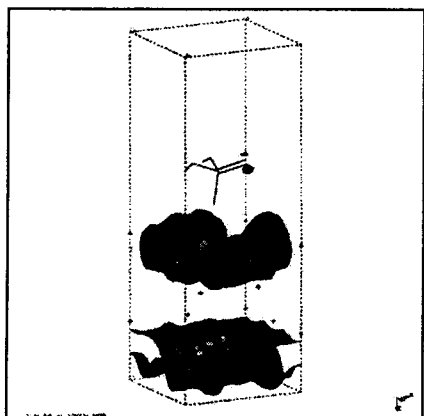
上圖為 CH₄ 分子吸附在 Al 表面之軌域電子雲分布圖
在此畫出第 20 和第 5 個 band
可以看出貢獻全部來自表面



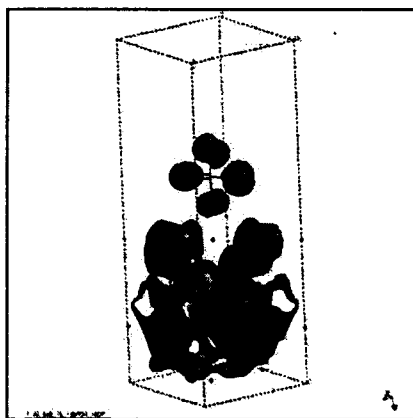
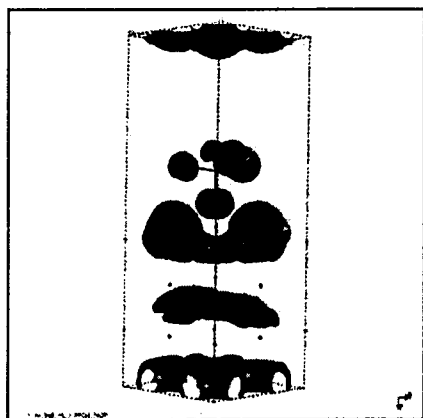
上圖為 CH₄ 分子吸附在 Al 表面之軌域電子雲分布圖
在此畫出第 25 和第 23 個 band
可以看出貢獻來自分子與表面間的鍵結或反鍵結



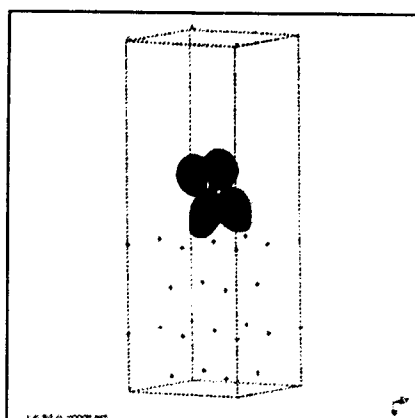
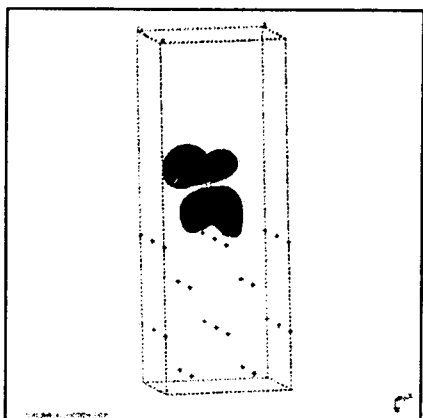
上圖為 H₃PO₄ 分子吸附在 Al 表面之軌域電子雲分布圖
在此畫出第 24 和第 23 個 band
可以看出貢獻全部來自分子



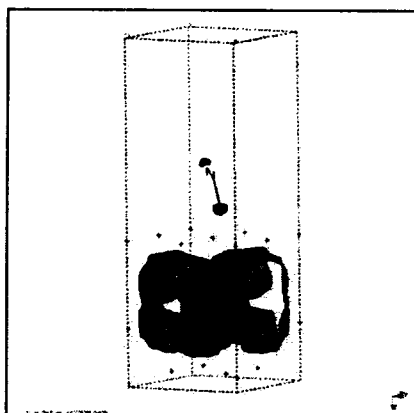
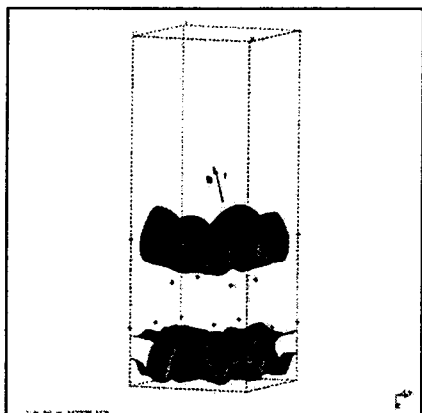
上圖為 H₃PO₄ 分子吸附在 Al 表面之軌域電子雲分布圖
在此畫出第 37 和第 12 個 band
可以看出貢獻全部來自表面



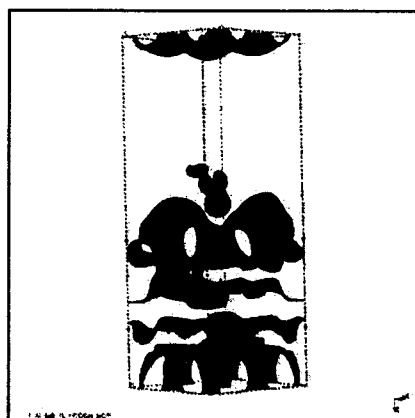
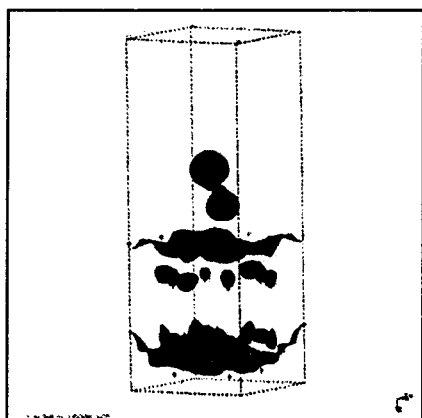
上圖為 H₃PO₄ 分子吸附在 Al 表面之軌域電子雲分布圖
在此畫出第 35 和第 25 個 band
可以看出貢獻來自分子與表面間的鍵結或反鍵結



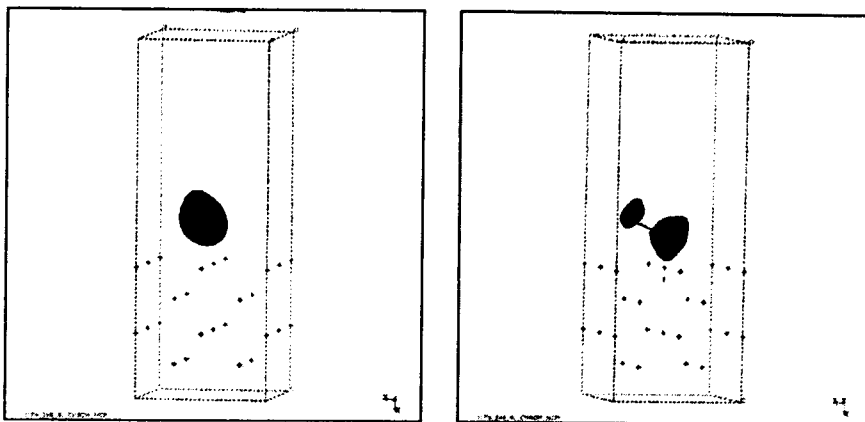
上圖為 HCOOH 分子吸附在 Al 表面之軌域電子雲分布圖
在此畫出第 15 和第 13 個 band
可以看出貢獻全部來自分子



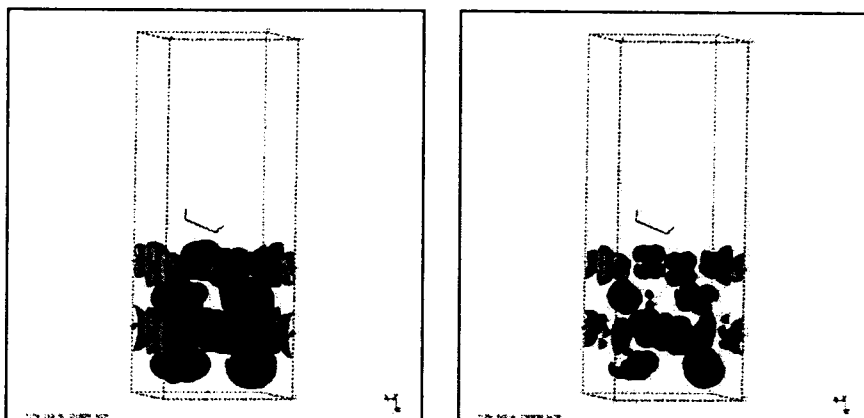
上圖為 HCOOH 分子吸附在 Al 表面之軌域電子雲分布圖
在此畫出第 30 和第 8 個 band
可以看出貢獻全部來自表面



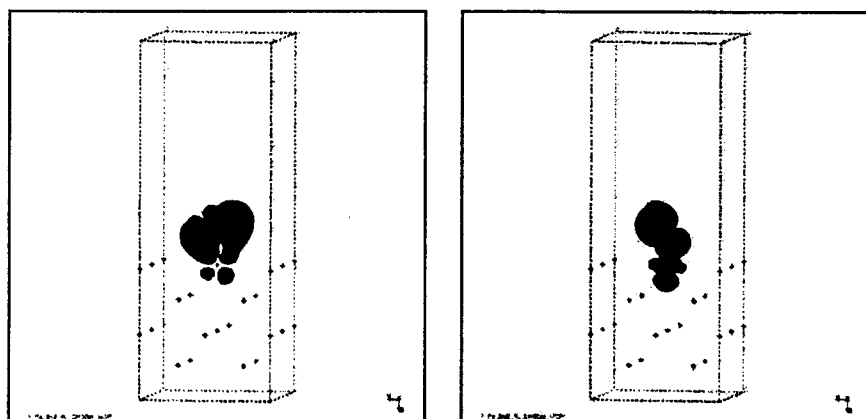
上圖為 H₃PO₄ 分子吸附在 Al 表面之軌域電子雲分布圖
在此畫出第 12 和第 28 個 band
可以看出貢獻來自分子與表面間的鍵結或反鍵結



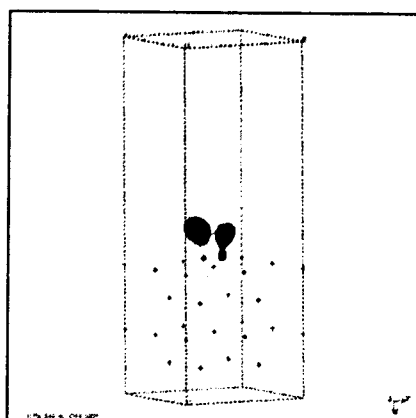
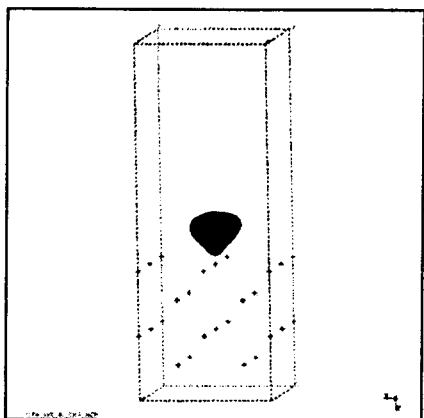
上圖為 CH₃OH 分子吸附在 Fe 表面之軌域電子雲分布圖
在此畫出第 1 和第 2 個 band
可以看出貢獻全部來自分子



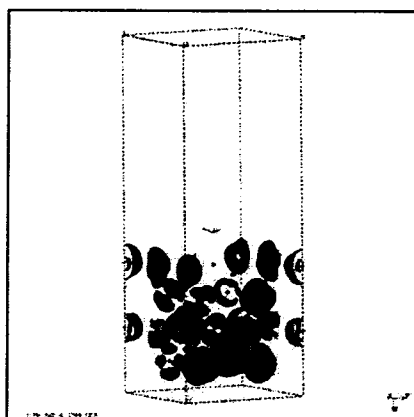
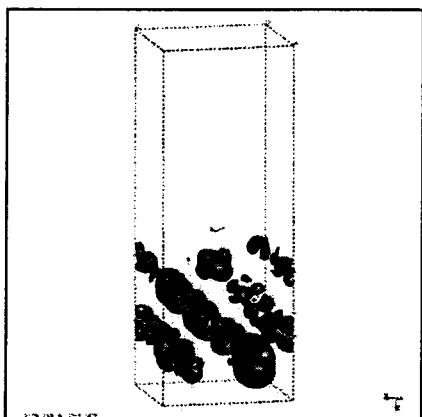
上圖為 CH₃OH 分子吸附在 Fe 表面之軌域電子雲分布圖
在此畫出第 54 和第 58 個 band
可以看出貢獻全部來自表面



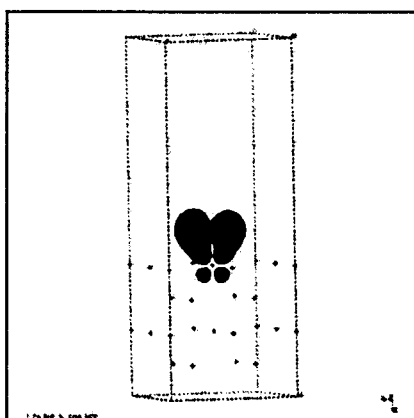
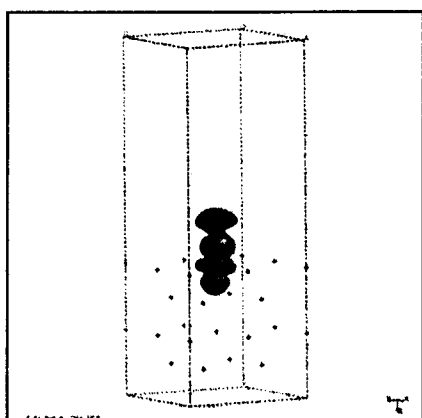
上圖為 CH₃OH 分子吸附在 Fe 表面之軌域電子雲分布圖
在此畫出第 4 和第 5 個 band
可以看出貢獻來自分子與表面間的鍵結或反鍵結



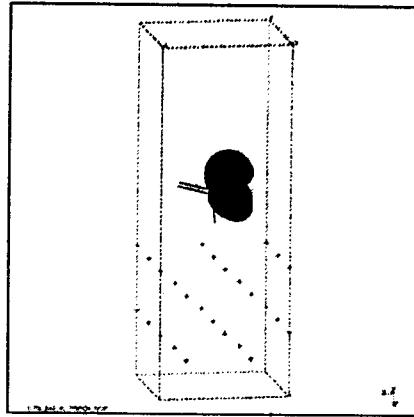
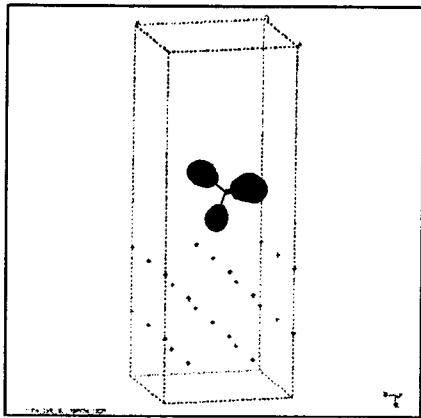
上圖為 CH₄ 分子吸附在 Fe 表面之軌域電子雲分布圖
在此畫出第 1 和第 3 個 band
可以看出貢獻全部來自分子



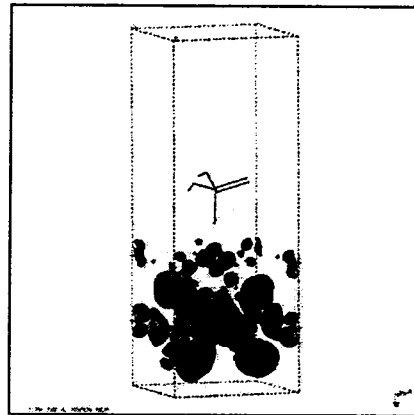
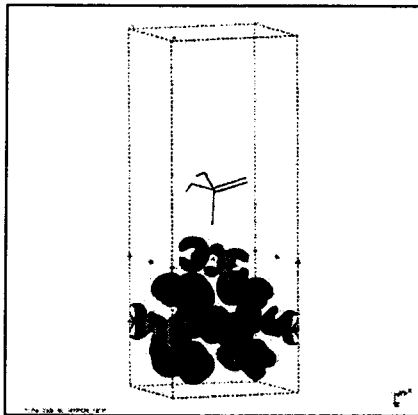
上圖為 CH₄ 分子吸附在 Fe 表面之軌域電子雲分布圖
在此畫出第 23 和第 54 個 band
可以看出貢獻全部來自表面



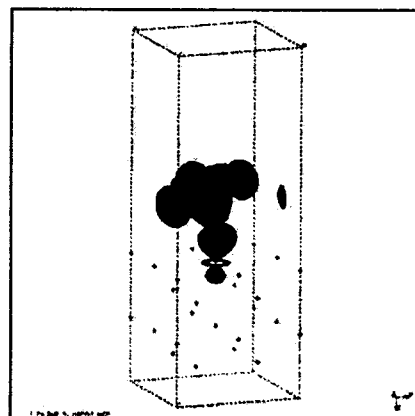
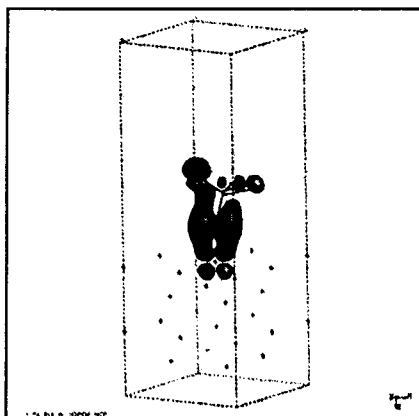
上圖為 CH₄ 分子吸附在 Fe 表面之軌域電子雲分布圖
在此畫出第 4 和第 2 個 band
可以看出貢獻來自分子與表面間的鍵結或反鍵結



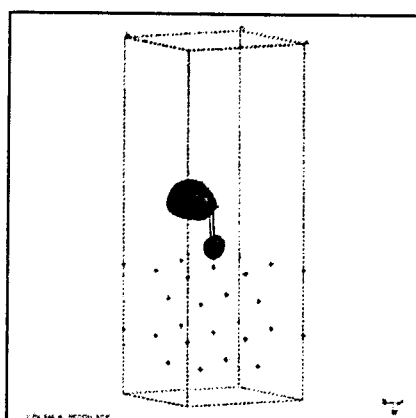
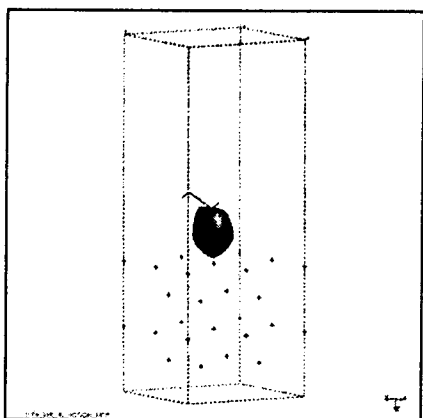
上圖為 H_3PO_4 分子吸附在 Fe 表面之軌域電子雲分布圖
在此畫出第 1 和第 2 個 band
可以看出貢獻全部來自分子



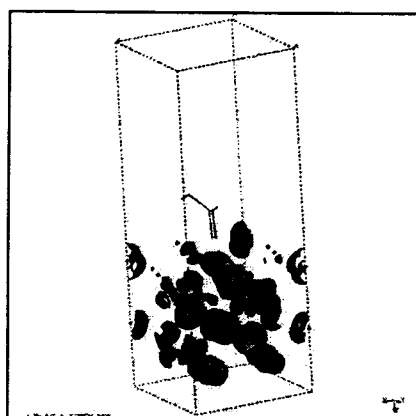
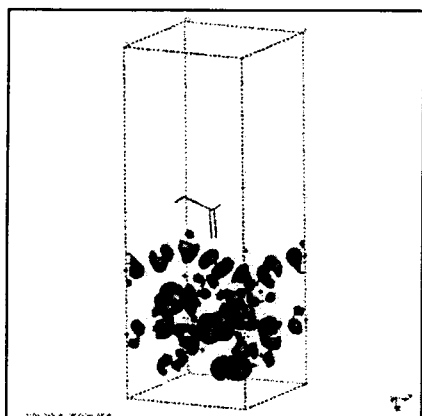
上圖為 H_3PO_4 分子吸附在 Fe 表面之軌域電子雲分布圖
在此畫出第 66 和第 41 個 band
可以看出貢獻全部來自表面



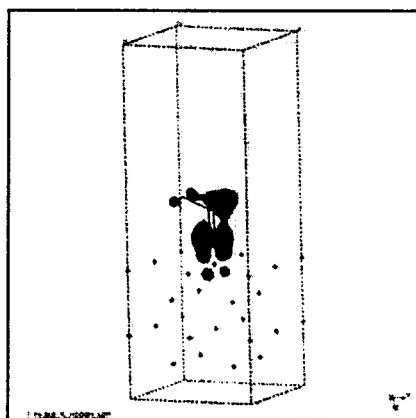
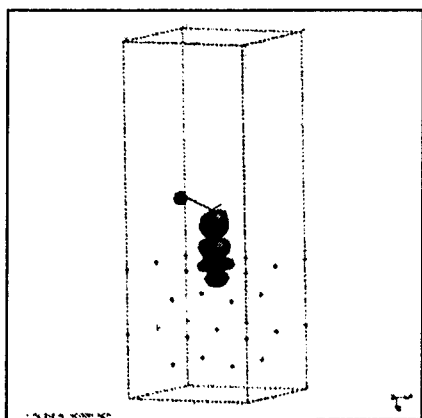
上圖為 H_3PO_4 分子吸附在 Fe 表面之軌域電子雲分布圖
在此畫出第 9 和第 5 個 band
可以看出貢獻來自分子與表面間的鍵結或反鍵結



上圖為 HCOOH 分子吸附在 Fe 表面之軌域電子雲分布圖
在此畫出第 1 和第 2 個 band
可以看出貢獻全部來自分子

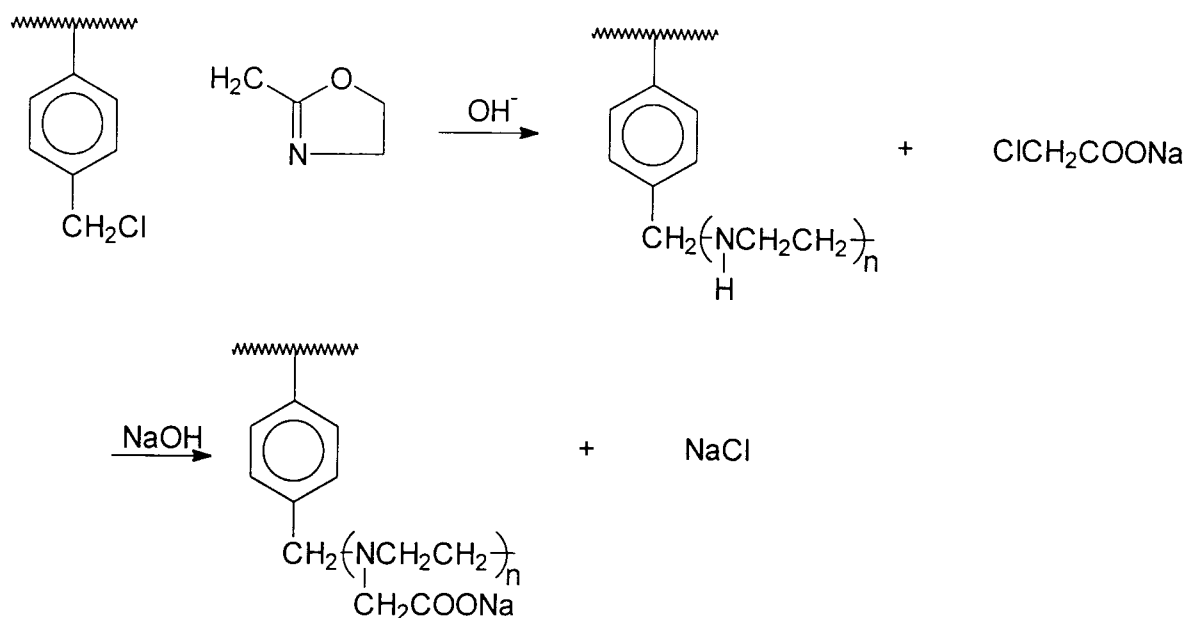


上圖為 HCOOH 分子吸附在 Fe 表面之軌域電子雲分布圖
在此畫出第 41 和第 35 個 band
可以看出貢獻全部來自表面

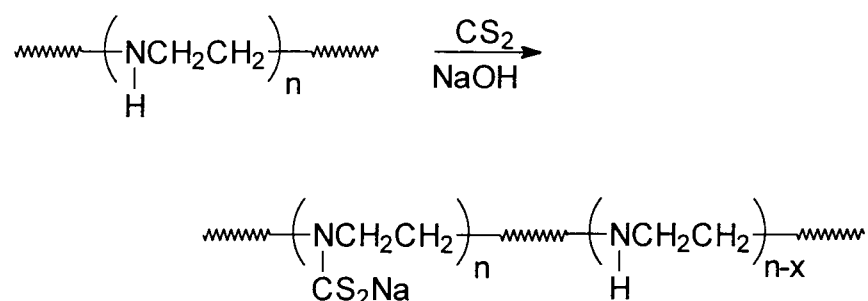


上圖為 H₃PO₄ 分子吸附在 Fe 表面之軌域電子雲分布圖
在此畫出第 3 和第 4 個 band
可以看出貢獻來自分子與表面間的鍵結或反鍵結

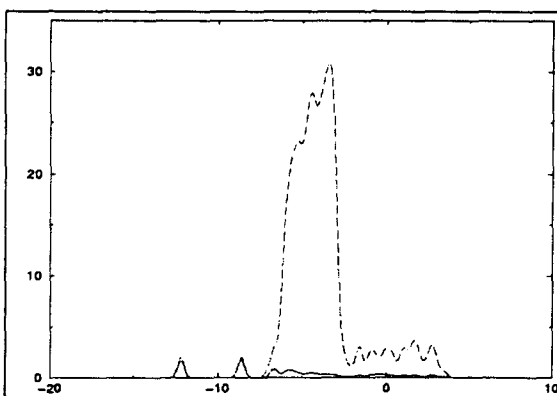
附效果最好。



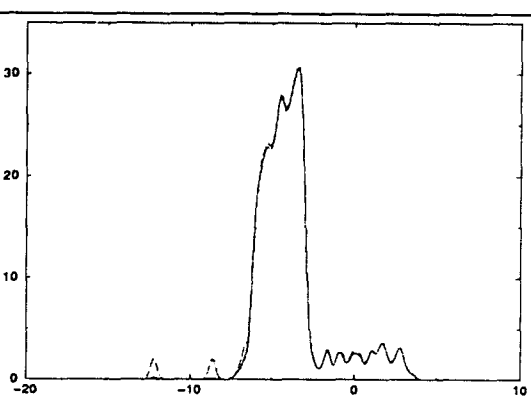
1977 年，日本的 Takeo Saegusa 等人所發表的文章⁽¹¹⁾中發現，二硫代基(dithio group)具有不錯的螯合金屬能力^(12,13)，文章中主要利用聚二乙基胺(polyethylenimine)做為基材，將二硫化硫直接反應到聚二乙基胺的主鏈上，使得高分子功能化，使其有吸附金屬的能力。



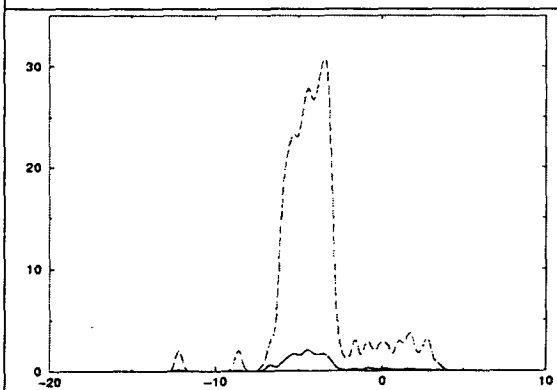
銀的 PDOS 及 orbital density 圖



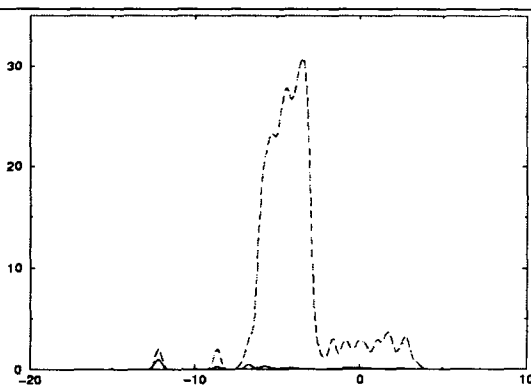
脫氫分子 CH_3O 吸附在銀上的 pdos 圖
虛線為 total dos
實線為 CH_3OH 全部軌域的 dos



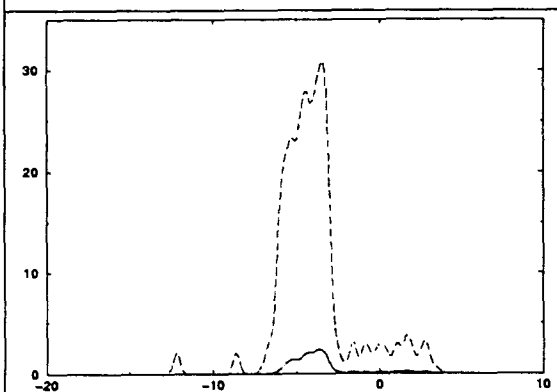
脫氫分子 CH_3O 吸附在銀上的 pdos 圖
虛線為 total dos
實線為銀全部軌域的 dos



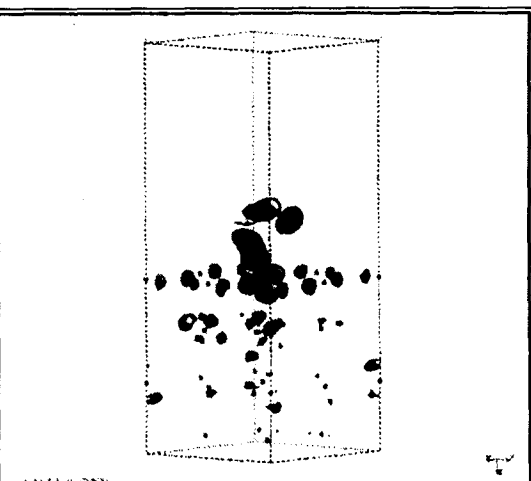
脫氫分子 CH_3O 吸附在銀上的 pdos 圖
虛線為 total dos
實線為與 C 鄰近的銀全部軌域的 dos



脫氫分子 CH_3O 吸附在銀上的 pdos 圖
虛線為 total dos
實線為 C 全部軌域的 dos

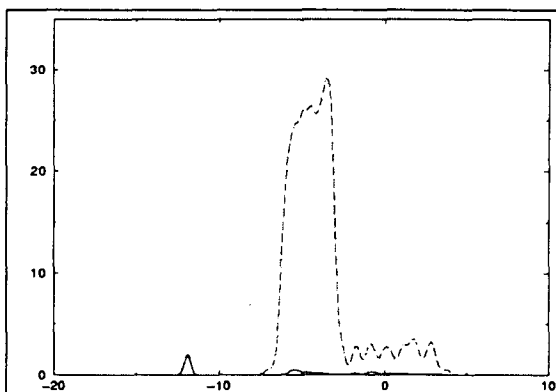


脫氫分子 CH_3O 吸附在銀上的 pdos 圖
虛線為 total dos
實線為內層銀全部軌域的 dos

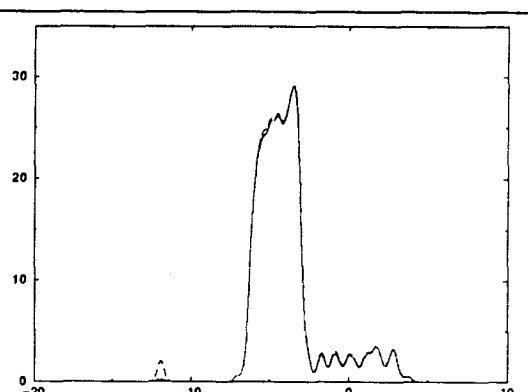


脫氫分子 CH_3O 吸附在銀上的 orbital density 圖

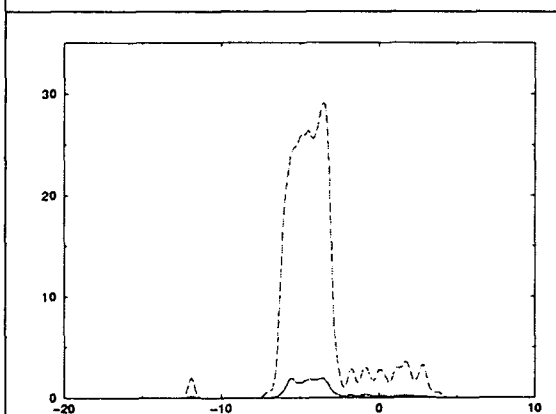
銀的 PDOS 及 orbital density 圖



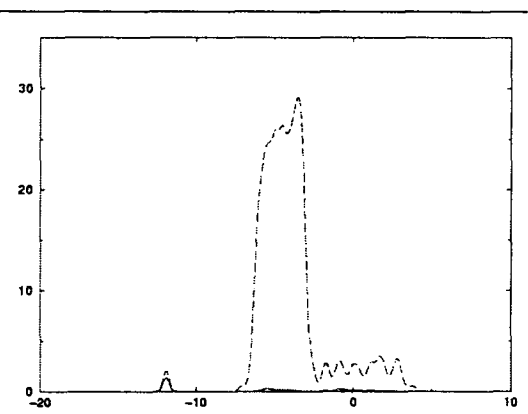
脫氫分子 CH_3 吸附在銀上的 pdos 圖
虛線為 total dos
實線為 CH_4 全部軌域的 dos



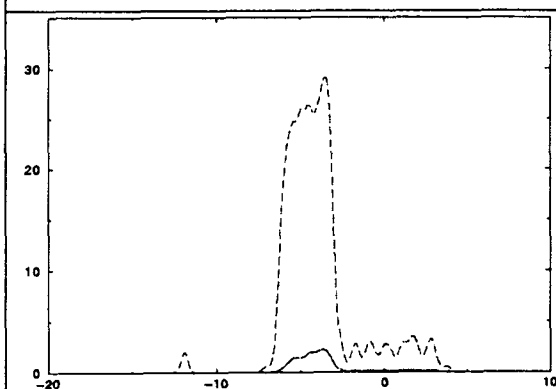
脫氫分子 CH_3 吸附在銀上的 pdos 圖
虛線為 total dos
實線為銀全部軌域的 dos



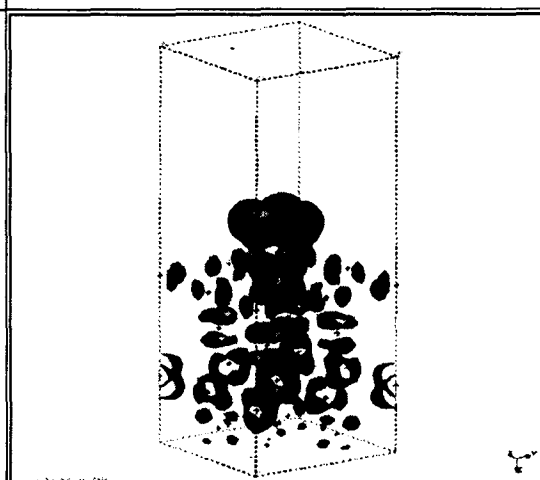
脫氫分子 CH_3 吸附在銀上的 pdos 圖
虛線為 total dos
實線為與 C 鄰近的銀全部軌域的 dos



脫氫分子 CH_3 吸附在銀上的 pdos 圖
虛線為 total dos
實線為 C 全部軌域的 dos

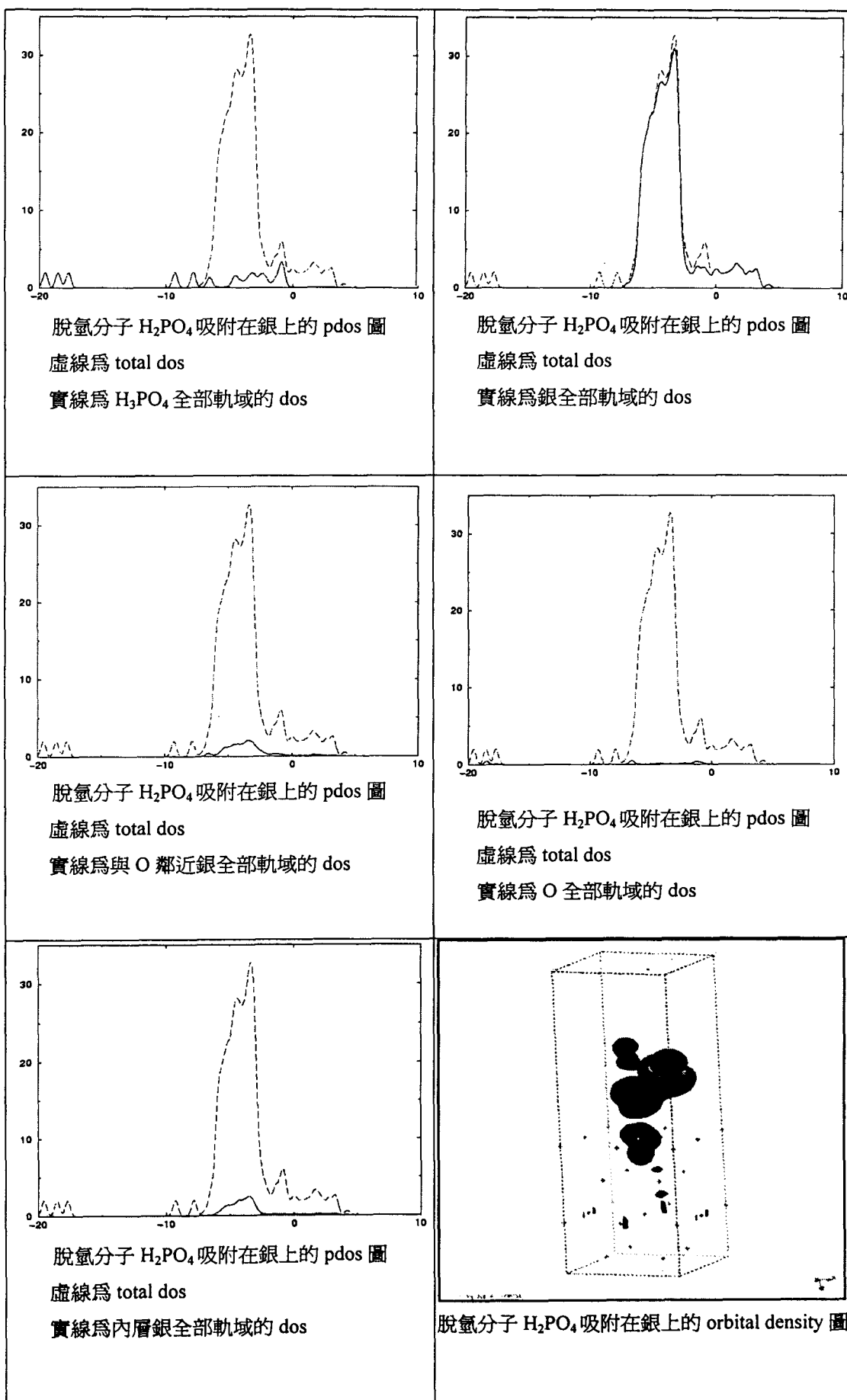


脫氫分子 CH_3 吸附在銀上的 pdos 圖
虛線為 total dos
實線為內層銀全部軌域的 dos

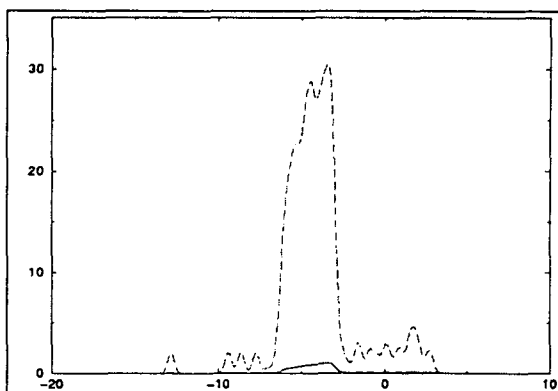


脫氫分子 CH_3 吸附在銀上的 orbital density 圖

銀的 PDOS 及 orbital density 圖



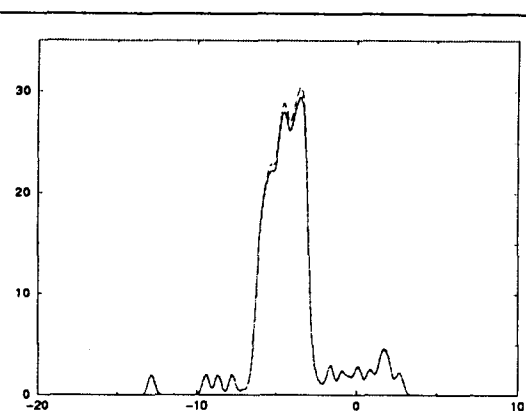
銀的 PDOS 及 orbital density 圖



脫氫分子 HCOO 吸附在銀上的 pdos 圖

虛線為 total dos

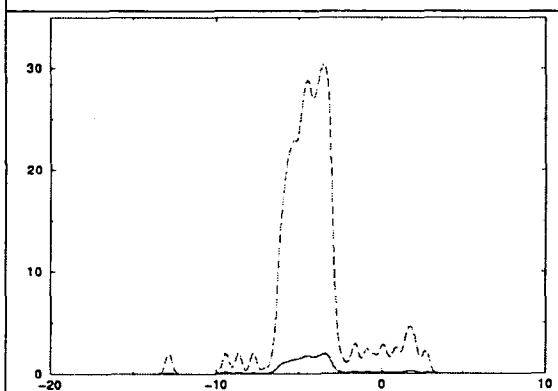
實線為 HCOOH 全部軌域的 dos



脫氫分子 HCOO 吸附在銀上的 pdos 圖

虛線為 total dos

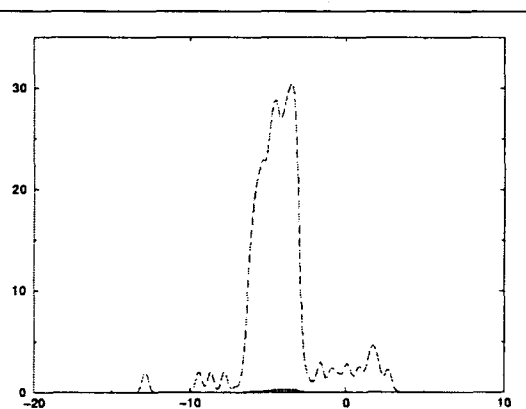
實線為銀全部軌域的 dos



脫氫分子 HCOO 吸附在銀上的 pdos 圖

虛線為 total dos

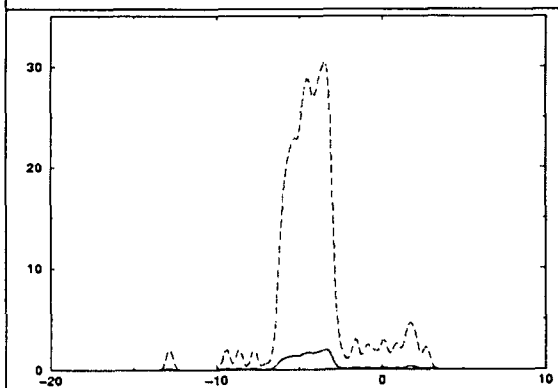
實線為與 O 鄰近的銀全部軌域的 dos



脫氫分子 HCOO 吸附在銀上的 pdos 圖

虛線為 total dos

實線為與銀鄰近的 O 全部軌域的 dos

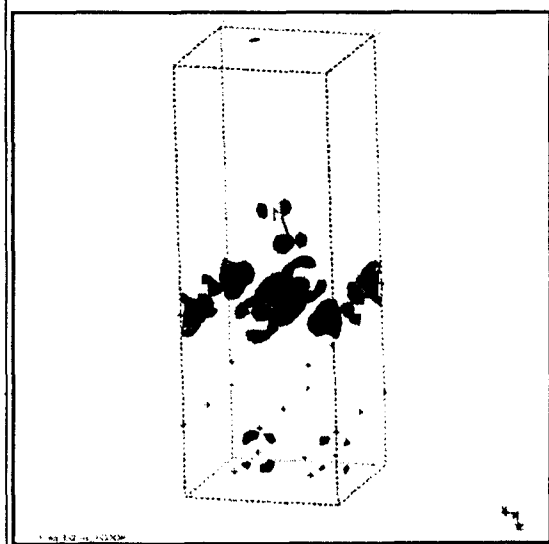


脫氫分子 HCOO 吸附在銀上的 pdos 圖

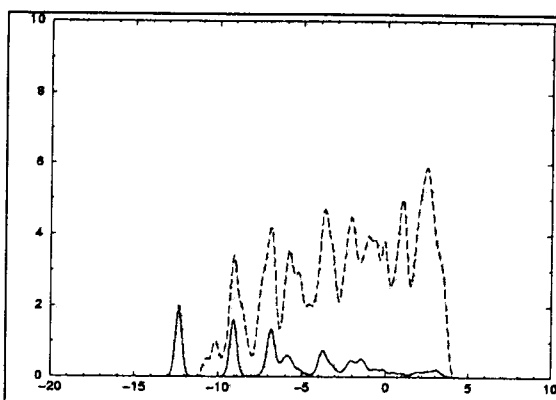
虛線為 total dos

實線為內層銀全部軌域的 dos

脫氫分子 HCOO 吸附在銀上的 orbital density 圖



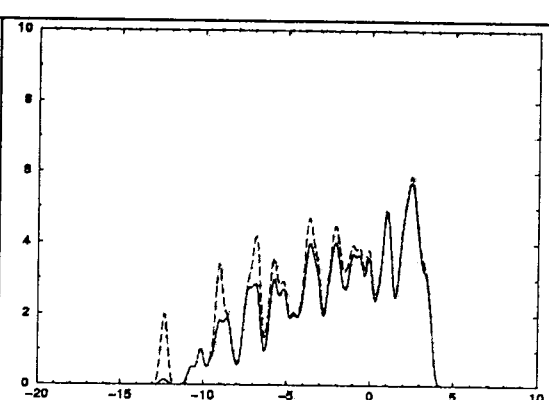
鋁的 PDOS 及 orbital density 圖



脫氫分子 CH_3O 吸附在鋁上的 pdos 圖

虛線為 total dos

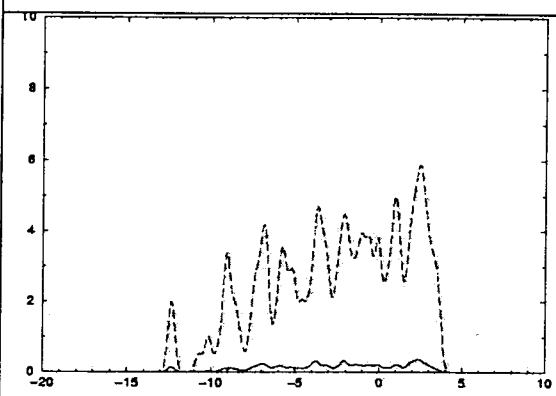
實線為 CH_3OH 全部軌域的 dos



脫氫分子 CH_3O 吸附在鋁上的 pdos 圖

虛線為 total dos

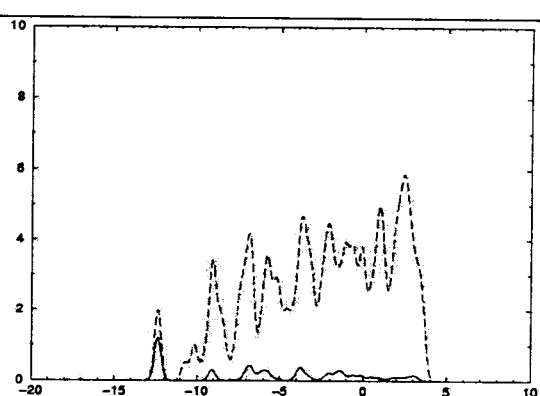
實線為鋁全部軌域的 dos



脫氫分子 CH_3O 吸附在鋁上的 pdos 圖

虛線為 total dos

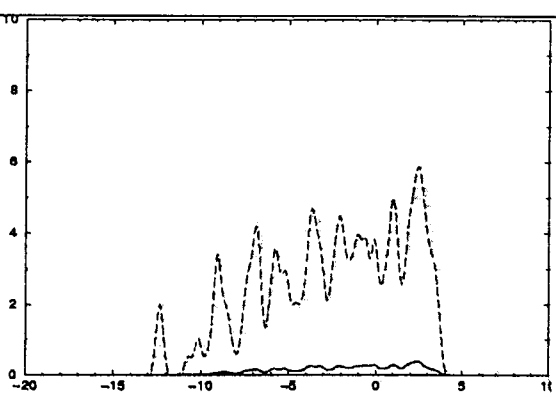
實線為與 C 鄰近的鋁全部軌域的 dos



脫氫分子 CH_3O 吸附在鋁上的 pdos 圖

虛線為 total dos

實線為 C 全部軌域的 dos

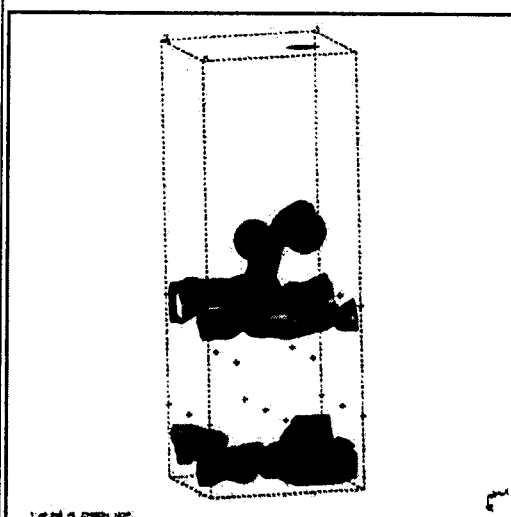


脫氫分子 CH_3O 吸附在鋁上的 pdos 圖

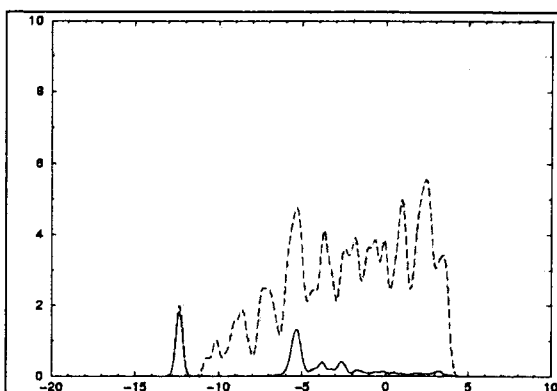
虛線為 total dos

實線為內層鋁全部軌域的 dos

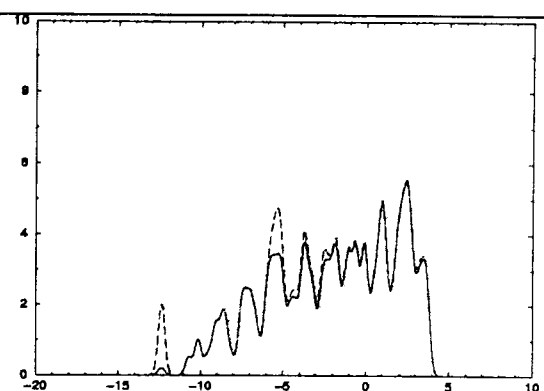
脫氫分子 CH_3O 吸附在鋁上的 orbital density 圖



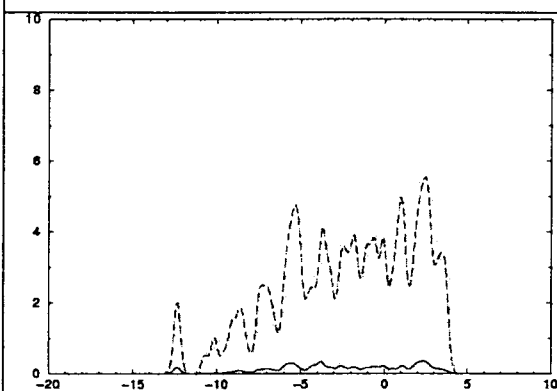
鋁的 PDOS 及 orbital density 圖



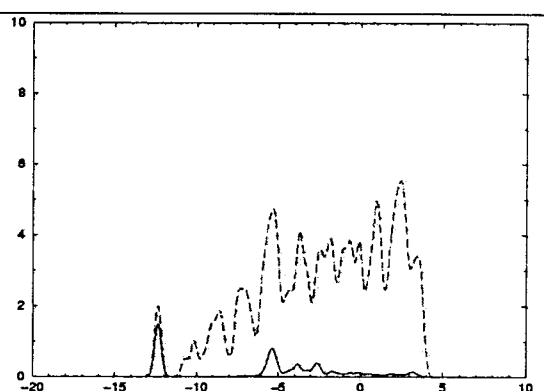
脫氫分子 CH_3 吸附在鋁上的 pdos 圖
虛線為 total dos
實線為 CH_4 全部軌域的 dos



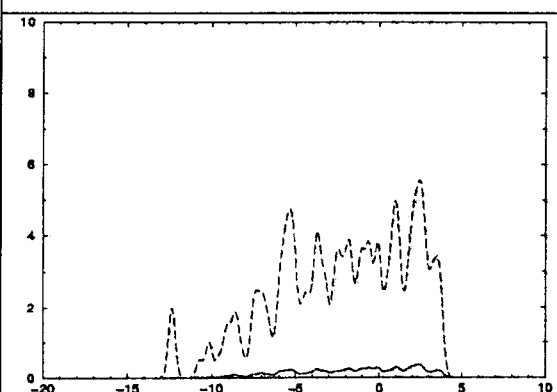
脫氫分子 CH_3 吸附在鋁上的 pdos 圖
虛線為 total dos
實線為鋁全部軌域的 dos



脫氫分子 CH_3 吸附在鋁上的 pdos 圖
虛線為 total dos
實線為與 C 鄰近的鋁全部軌域的 dos

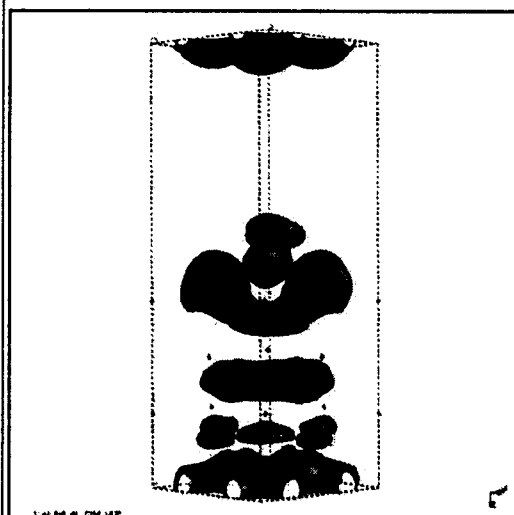


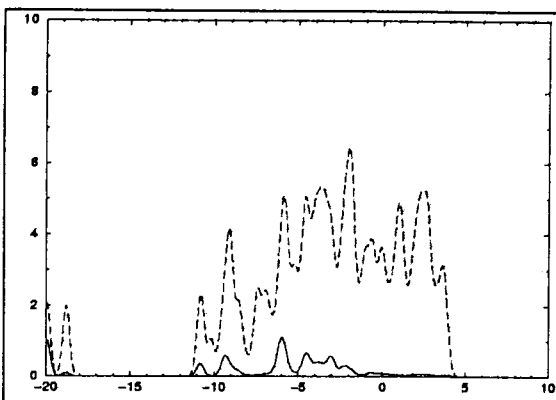
脫氫分子 CH_3 吸附在鋁上的 pdos 圖
虛線為 total dos
實線為 C 全部軌域的 dos



脫氫分子 CH_3 吸附在鋁上的 pdos 圖
虛線為 total dos
實線為內層鋁全部軌域的 dos

脫氫分子 CH_3 吸附在鋁上的 orbital density 圖

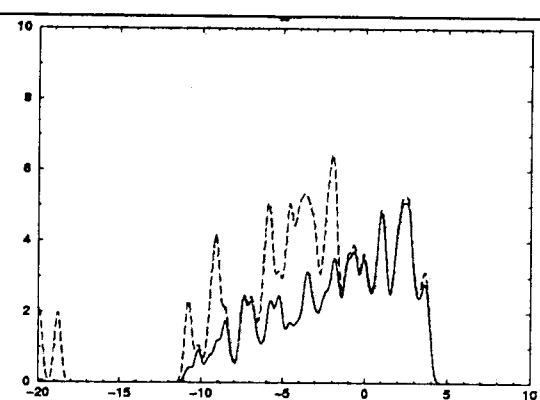




脫氫分子 H_2PO_4 吸附在鋁上的 pdos 圖

虛線為 total dos

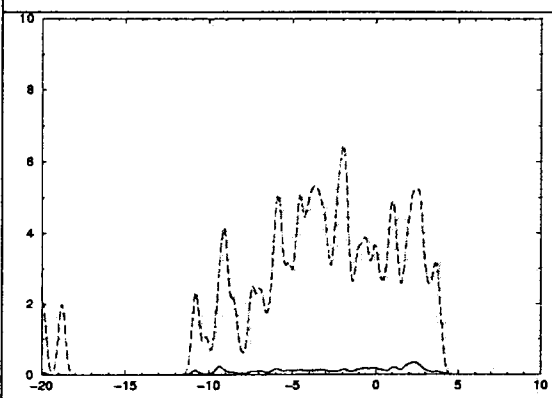
實線為 H_3PO_4 全部軌域的 dos



脫氫分子 H_2PO_4 吸附在鋁上的 pdos 圖

虛線為 total dos

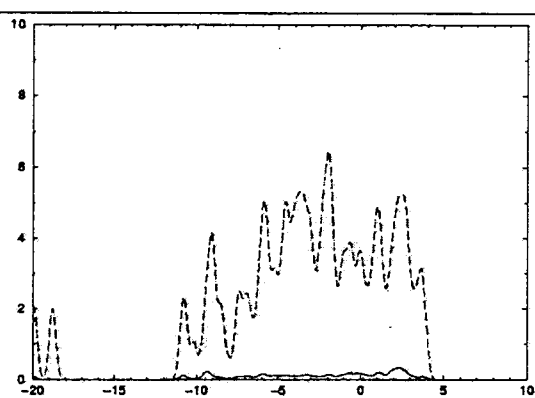
實線為鋁全部軌域的 dos



脫氫分子 H_2PO_4 吸附在鋁上的 pdos 圖

虛線為 total dos

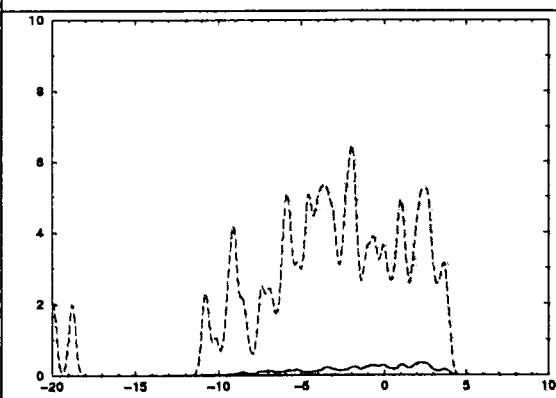
實線為與 O 鄰近鋁全部軌域的 dos



脫氫分子 H_2PO_4 吸附在鋁上的 pdos 圖

虛線為 total dos

實線為 O 全部軌域的 dos

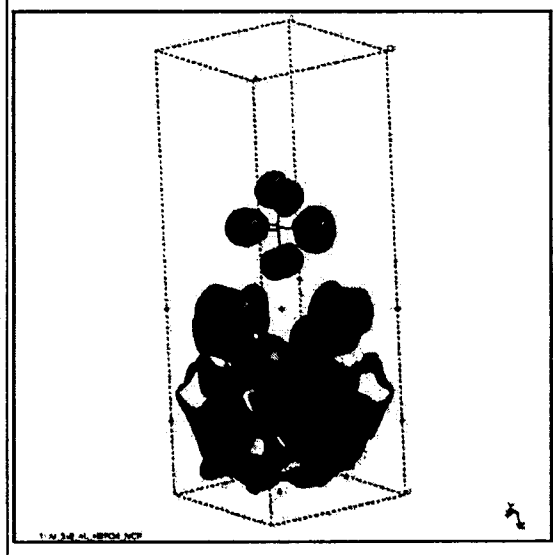


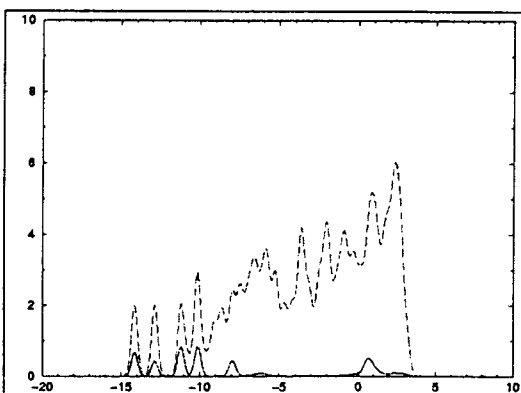
脫氫分子 H_2PO_4 吸附在鋁上的 pdos 圖

虛線為 total dos

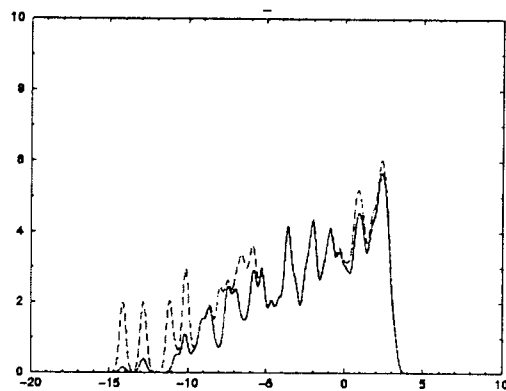
實線為內層鋁全部軌域的 dos

脫氫分子 H_2PO_4 吸附在鋁上的 orbital density 圖

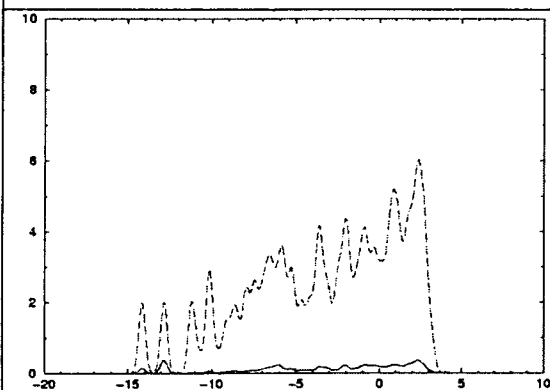




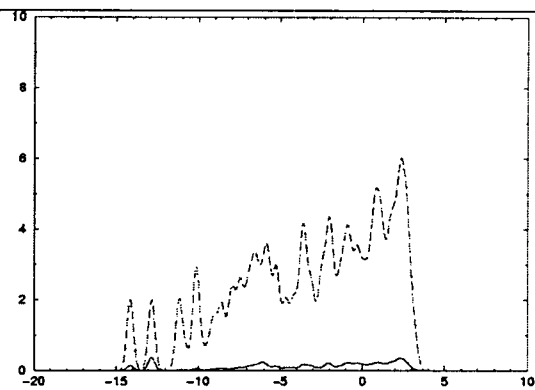
脫氫分子 HCOO 吸附在鋁上的 pdos 圖
虛線為 total dos
實線為 HCOOH 全部軌域的 dos



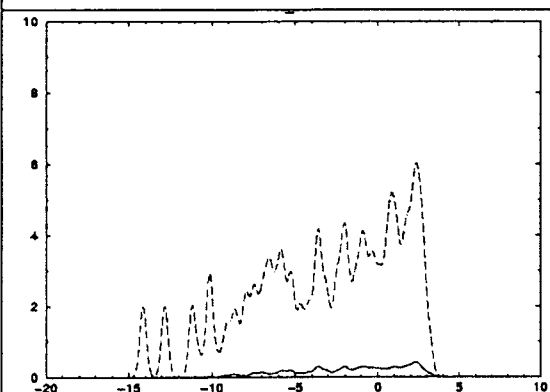
脫氫分子 HCOO 吸附在鋁上的 pdos 圖
虛線為 total dos
實線為鋁全部軌域的 dos



脫氫分子 HCOO 吸附在鋁上的 pdos 圖
虛線為 total dos
實線為與 O 鄰近的鋁全部軌域的 dos

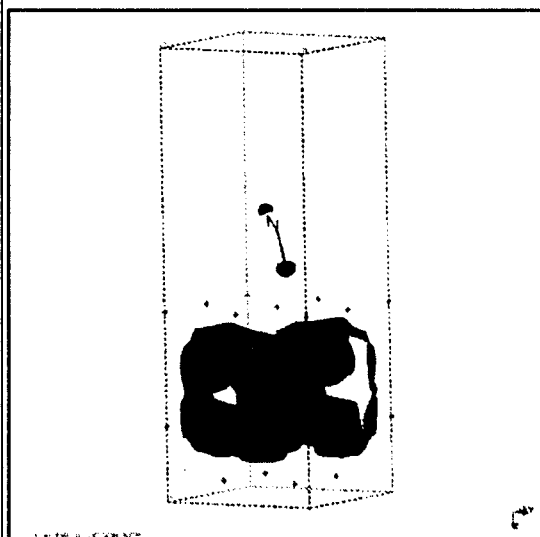


脫氫分子 HCOO 吸附在鋁上的 pdos 圖
虛線為 total dos
實線為與鋁鄰近的 O 全部軌域的 dos

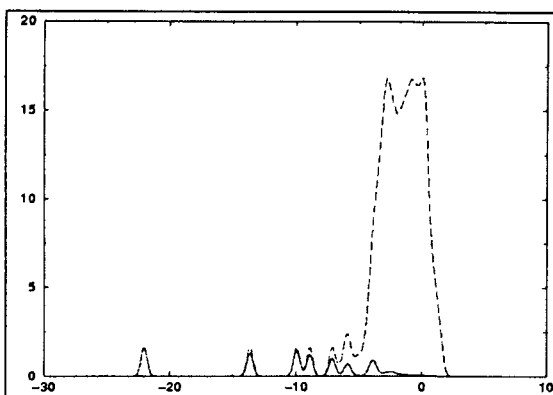


脫氫分子 HCOO 吸附在鋁上的 pdos 圖
虛線為 total dos
實線為內層鋁全部軌域的 dos

脫氫分子 HCOO 吸附在鋁上的 orbital density 圖



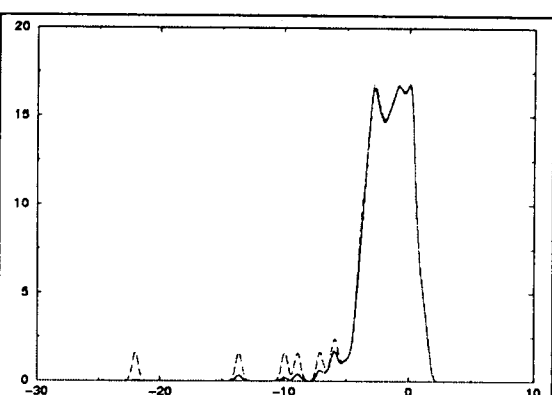
鐵的 PDOS 及 orbital density 圖



脫氫分子 CH_3O 吸附在鐵上的 pdos 圖

虛線為 total dos

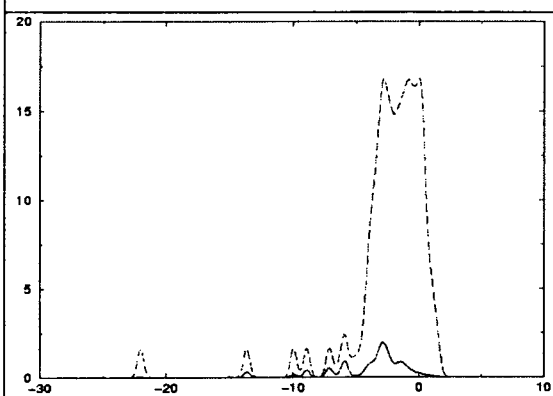
實線為 CH_3OH 全部軌域的 dos



脫氫分子 CH_3O 吸附在鐵上的 pdos 圖

虛線為 total dos

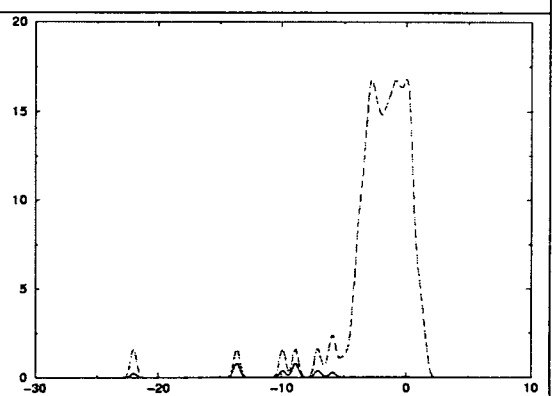
實線為 Fe 全部軌域的 dos



脫氫分子 CH_3O 吸附在鐵上的 pdos 圖

虛線為 total dos

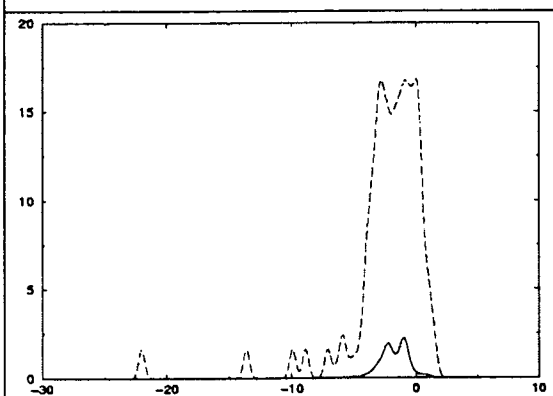
實線為與 C 鄰近的 Fe 全部軌域的 dos



脫氫分子 CH_3O 吸附在鐵上的 pdos 圖

虛線為 total dos

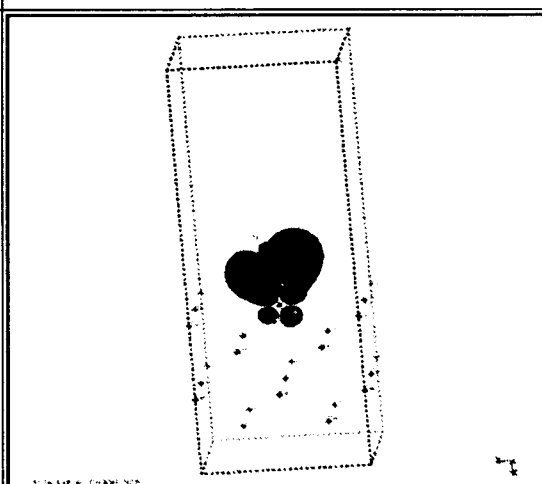
實線為 C 全部軌域的 dos



脫氫分子 CH_3O 吸附在鐵上的 pdos 圖

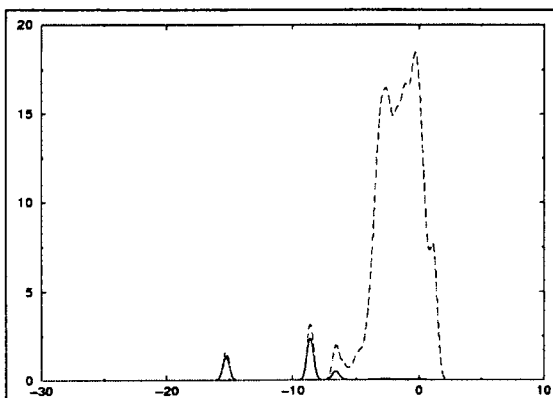
虛線為 total dos

實線為內層 Fe 全部軌域的 dos



脫氫分子 CH_3O 吸附在鐵上的 orbital density 圖

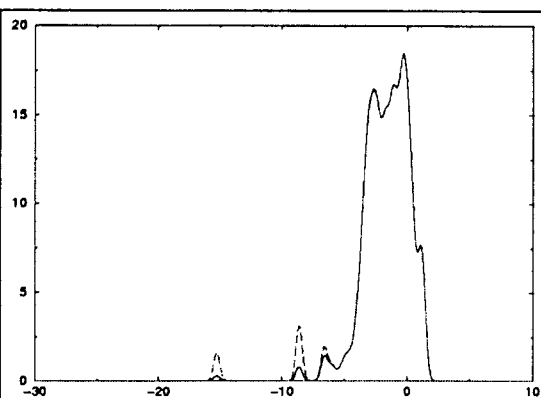
鐵的 PDOS 及 orbital density 圖



脫氫分子 CH_3 吸附在鐵上的 pdos 圖

虛線為 total dos

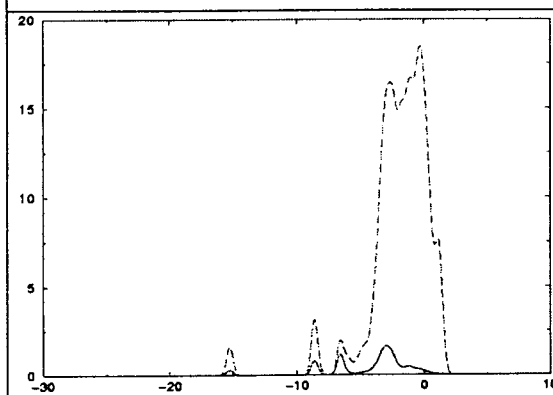
實線為 CH_4 全部軌域的 dos



脫氫分子 CH_3 吸附在鐵上的 pdos 圖

虛線為 total dos

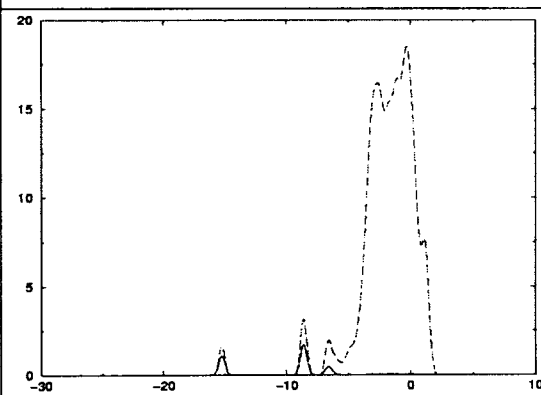
實線為 Fe 全部軌域的 dos



脫氫分子 CH_3 吸附在鐵上的 pdos 圖

虛線為 total dos

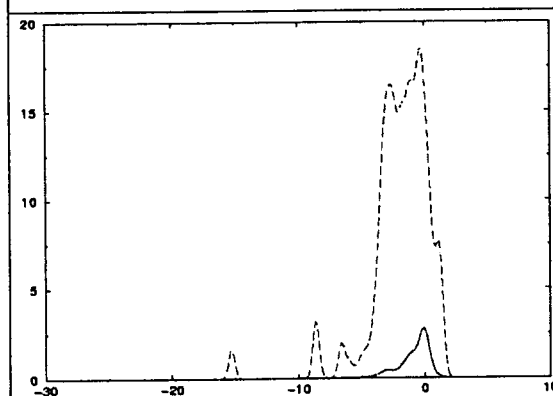
實線為與 C 鄰近的 Fe 全部軌域的 dos



脫氫分子 CH_3 吸附在鐵上的 pdos 圖

虛線為 total dos

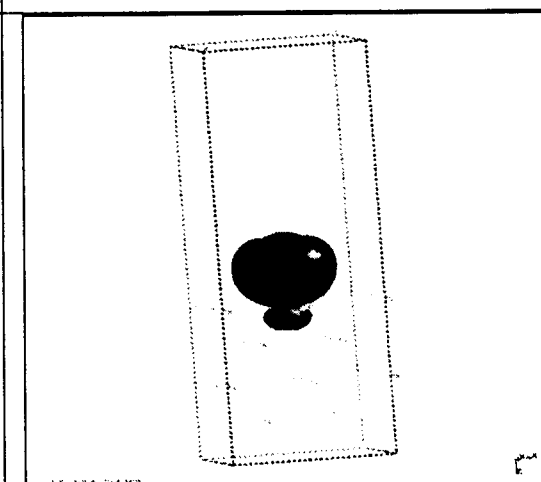
實線為 C 全部軌域的 dos



脫氫分子 CH_3 吸附在鐵上的 pdos 圖

虛線為 total dos

實線為內層 Fe 全部軌域的 dos



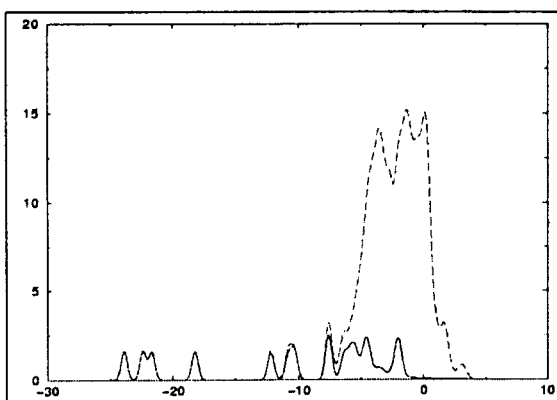
脫氫分子 CH_3 吸附在鐵上的 orbital density 圖

1999 年，H.A. ABD EL-REHIM 等人，在文章⁽¹¹⁾中提到，利用聚壓克力與聚苯乙烯的共聚物接枝在聚乙烯醇上，亦改質出具有分離金屬能力的聚乙烯醇薄膜，在他們的實驗中發現，聚乙烯醇薄膜對於 Cu^{2+} 與 Fe^{2+} 有較好的分離效果，而在同一篇的研究報告中指出，當改變聚乙烯醇薄膜的接枝率時，卻會因為接枝率的增加而減低薄膜對 Cu^{2+} 的吸附能力，相對的也降低了對 Cu^{2+} 與 Fe^{2+} 的選擇性。

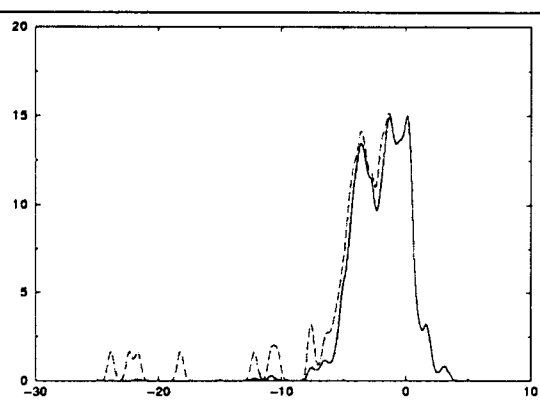
1999 年，由 LingZhi Meng、Ling Hu、YuanYin Chen 三人的文章^(14,15,16)中提到另一種可以吸附金屬離子的官能基—冠狀醚⁽¹⁷⁾，他們是利用多種不同的環氧化合物，並改變環氧化合物末端的官能基，將其接上硫、氧、氮三種原子，探討這三種不同原子，對於不同金屬離子對吸附能力，在其研究中發現，所製備的三種樹脂中，均對 Hg^{2+} 有較好的吸附能力，而這三種樹脂中，又以同時含有硫、胺基末端基的吸附效果最好。

2000 年，S. Cobianco、A. Lezzi、R. Scotti 三人的研究報告⁽¹⁸⁾中提到，利用各種不同的末端含有硫、氮原子的螯合性樹脂，討論這些不同的樹脂，在不同的吸附時間，與 Cu^{2+} 形成錯合物⁽¹⁹⁾時的一些性

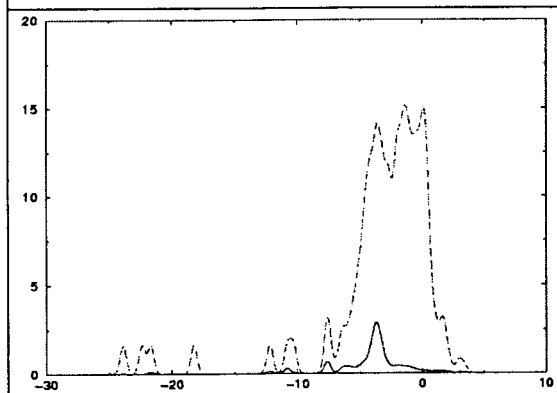
鐵的 PDOS 及 orbital density 圖



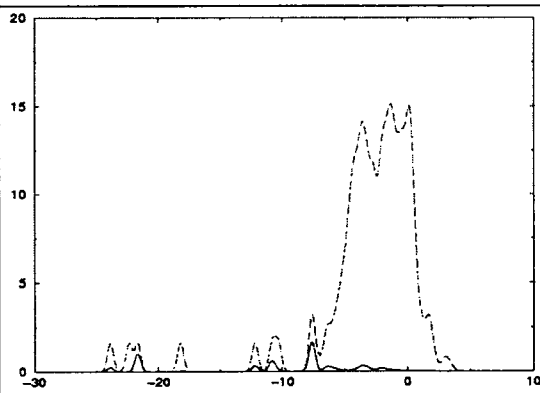
脫氫分子 H_2PO_4 吸附在鐵上的 pdos 圖
虛線為 total dos
實線為 H_3PO_4 全部軌域的 dos



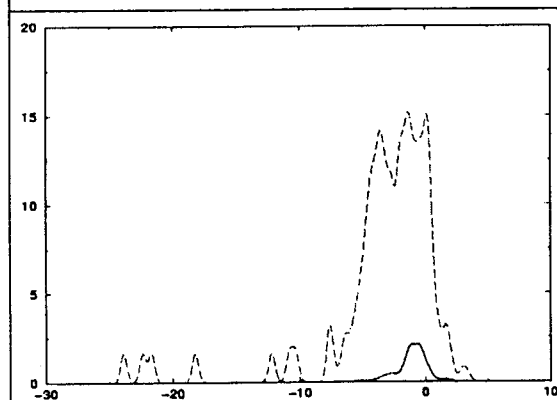
脫氫分子 H_2PO_4 吸附在鐵上的 pdos 圖
虛線為 total dos
實線為 Fe 全部軌域的 dos



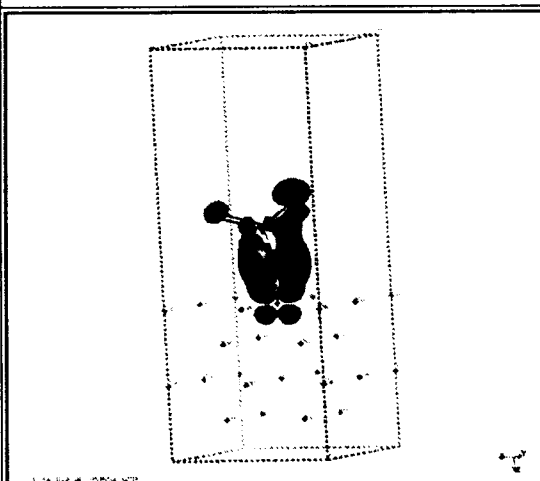
脫氫分子 H_2PO_4 吸附在鐵上的 pdos 圖
虛線為 total dos
實線為與 O 鄰近 Fe 全部軌域的 dos



脫氫分子 H_2PO_4 吸附在鐵上的 pdos 圖
虛線為 total dos
實線為 O 全部軌域的 dos

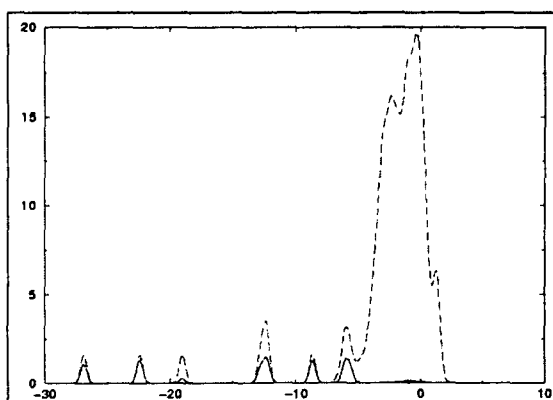


脫氫分子 H_2PO_4 吸附在鐵上的 pdos 圖
虛線為 total dos
實線為內層 Fe 全部軌域的 dos



脫氫分子 H_2PO_4 吸附在鐵上的 orbital density 圖

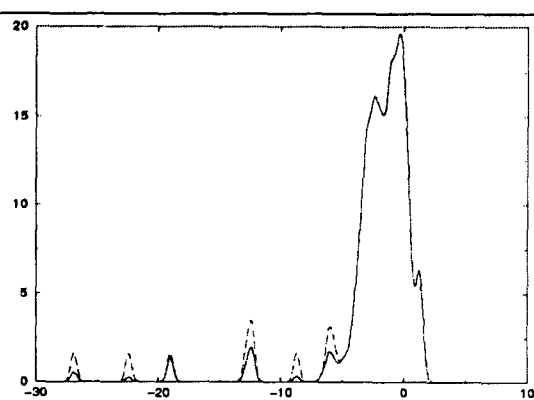
鐵的 PDOS 及 orbital density 圖



脫氫分子 HCOO 吸附在鐵上的 pdos 圖

虛線為 total dos

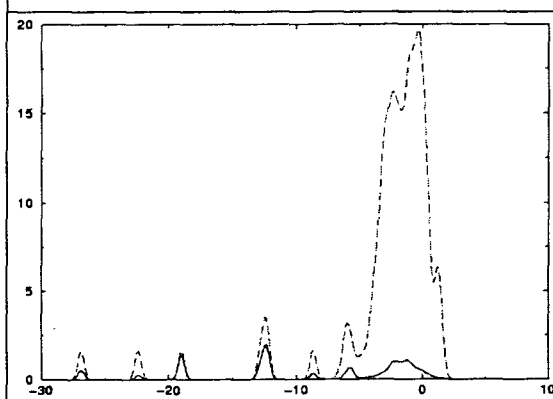
實線為 HCOOH 全部軌域的 dos



脫氫分子 HCOO 吸附在鐵上的 pdos 圖

虛線為 total dos

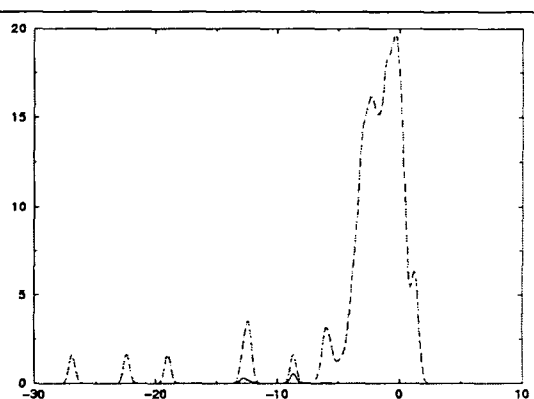
實線為 Fe 全部軌域的 dos



脫氫分子 HCOO 吸附在鐵上的 pdos 圖

虛線為 total dos

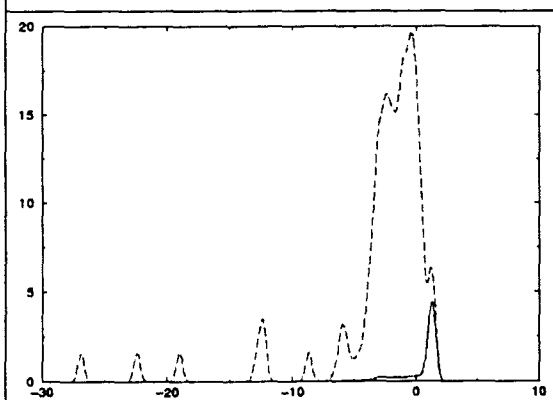
實線為與 O 鄰近的 Fe 全部軌域的 dos



脫氫分子 HCOO 吸附在鐵上的 pdos 圖

虛線為 total dos

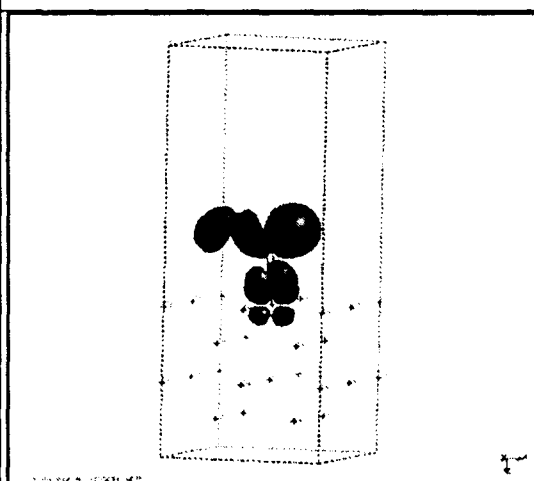
實線為與 Fe 鄰近的 O 全部軌域的 dos



脫氫分子 HCOO 吸附在鐵上的 pdos 圖

虛線為 total dos

實線為內層 Fe 全部軌域的 dos



脫氫分子 HCOO 吸附在鐵上的 orbital density 圖

結論

我們到目前為止進行了金屬四層的分子吸附及乾淨無吸附表面的計算，其中鋁表面已經完成，而銀與鐵表面則仍在收斂過程中。其中鐵表面的收斂最為緩慢，我們有針對不同收斂方式的因素進行調控與測試，目前則尚未有最佳化的結果。

透過投影態密度的畫出我們可找出因吸附作用所引發的量子態，不管是鍵結或是反鍵結，其基本特徵是該量子態的貢獻同時來自表面與吸附分子。除了以投影態密度呈現，我們特別繪出該量子態的機率密度分佈，以表現出其鍵結的本質。針對到目前為止的計算結果此作初步的分析，我們可以看到不同類型的化學鍵出現在不同分子片斷的主要吸附軌域。

從投影態密度來區分不同金屬與各高分子鍊上單元間交互作用之不同，是本研究案的主要的分析方法。我們在期中階段預先針對分析項目進行實作，一方面確認目前進行的收斂良好。另一方面也讓計畫參與人員熟悉分析工具之使用。

投影態密度的分析結果

從投影態密度的分析中，以分子（如脫氫 H_2PO_4 ）吸附在鐵表面為例，我們可以看出與分子接觸的表面鐵原子與遠離吸附位置的鐵原子，它們之間的能量峰值有顯著的不同。這突顯出在有吸附的情況之下，鐵所參與的鍵結是以 3d 為來與

由於與分子交互作用的軌域類型不同，非過渡金屬與過渡金屬在被有機分子吸附的特性表現上來看會有不同。即使同樣是過渡金屬，我們從比較鐵的 PDOS 與銀的 PDOS 之間的不同可以看出，像 H_2PO_4 這樣的分子接觸到銀的表面上時，並有沒有態密度上任何明顯的改變。我們相信這是因為銀原子的 d 軌域遠離費米面（即在固體中幾乎是全部填滿）。

參考文獻：

我們從 SCI 的資料庫中查到有關高分子金屬表面吸附黏著的文獻有 99 篇及高分子吸附黏著理論及計算的相關文獻有 15 篇，這些都是物理學家曾經做的實驗及計算，可以幫助我們多了解一些表面吸附的問題。

高分子吸附黏著理論及計算

Kitano H, Ichikawa K, Ide I, et al.

Fourier transform infrared study on the state of water sorbed to poly(ethylene glycol) films

LANGMUIR 17 (6): 1889-1895 MAR 20 2001

Ilic M, Koglin E, Pohlmeier A, et al.

Adsorption and polymerization of aniline on Cu(II)-montmorillonite: Vibrational spectroscopy and ab initio calculation

LANGMUIR 16 (23): 8946-8951 NOV 14 2000

Conner AH

Predicting the reactivity of phenolic compounds with formaldehyde under basic conditions: An Ab initio study

J APPL POLYM SCI 78 (2): 355-363 OCT 10 2000

Vermohlen K, Lewandowski H, Narres HD, et al.

Adsorption of polyacrylic acid on aluminium oxide: DRIFT spectroscopy and ab initio calculations

COLLOID SURFACE A 170 (2-3): 181-189 SEP 30 2000

Gale JD, Catlow CRA, Gillan MJ

A density functional study of Ti/MgCl₂-supported Ziegler-Natta catalysts

TOP CATAL 9 (3-4): 235-250 1999

Klinke DJ, Broadbelt LJ

Construction of a mechanistic model of Fischer-Tropsch synthesis on Ni(111) and Co(0001) surfaces

CHEM ENG SCI 54 (15-16): 3379-3389 AUG 1999

Polzonetti G, Carravetta V, Russo MV, et al.

Phenylacetylene chemisorbed on Pt (111), reactivity and molecular orientation as probed by NEXAFS. Comparison with condensed multilayer and polyphenylacetylene

J ELECTRON SPECTROSC 99: 175-187 JAN 1999

Akbulut M, Ermler WC, Kalyon DM

Ab initio cluster model study of polymer-metal interactions

COMPUT THEOR POLYM S 7 (2): 75-80 1997

Rooke MA, Sherwood PMA

Surface studies of potentially oxidation protective Si-B-N-C films for carbon fibers

CHEM MATER 9 (1): 285-296 JAN 1997

Fahmi A, Minot C, Fourre P, et al.

A theoretical study of the adsorption of oxalic acid on TiO₂

SURF SCI 343 (3): 261-272 DEC 10 1995

BACH RD, ANDRES JL, WINTER JE, et al.

A MODEL FOR ADHESION-PRODUCING INTERACTIONS OF ZINC-OXIDE SURFACES WITH ALCOHOLS, AMINES, AND ALKENES

J ADHES SCI TECHNOL 8 (3): 249-259 1994

CALDERONE A, LAZZARONI R, BREDAS JL

THEORETICAL-STUDIES OF THE ALUMINUM EMERALDINE INTERFACE

PHYS REV B 49 (20): 14418-14426 MAY 15 1994

DRABOLD DA, ADAMS JB, ANDERSON DC, et al.

1ST PRINCIPLES STUDY OF POLYMER-METAL-METAL-OXIDE ADHESION

J ADHESION 42 (1-2): 55-63 1993

CALDERONE A, LAZZARONI R, BREDAS JL
A THEORETICAL INVESTIGATION OF THE ALUMINUM POLYANILINE INTERFACE
SYNTHETIC MET 57 (2-3): 4620-4625 APR 19 1993

FLECK O, LADIK J
THEORETICAL TREATMENT OF THE CHEMISORPTION OF HYDROGEN ON A BERYLLIUM MONOLAYER
CHEM PHYS LETT 177 (6): 498-502 MAR 8 1991

高分子金屬表面吸咐黏著

- Lee HY, Qu JM
An interpretation of the failure paths of roughened metal/polymer interfaces
MET MATER-KOREA 7 (2): 101-105 APR 2001
- Oborn J, Bertilsson H, Rigdahl M
Styrene-ethylene/butylene-styrene blends for improved constrained-layer damping
J APPL POLYM SCI 80 (14): 2865-2876 JUN 28 2001
- Park K, Shim HS, Dewanjee MK, et al.
In vitro and in vivo studies of PEO-grafted blood-contacting cardiovascular prostheses
J BIOMAT SCI-POLYM E 11 (11): 1121-1134 2000
- Possart W, Valeske B
Annealing of a cyanurate prepolymer adhesive on aluminium and gold substrates
J ADHESION 75 (1): 129-144 2001
- Ma ZH, Tan KL, Chua WS, et al.
Evaporated copper on surface modified polyaniline films
APPL SURF SCI 173 (3-4): 242-251 MAR 29 2001
- Lahann J, Klee D, Pluester W, et al.
Bioactive immobilization of r-hirudin on CVD-coated metallic implant devices
BIOMATERIALS 22 (8): 817-826 APR 2001
- Kim DH, Kim KH, Jo WH, et al.
Studies on polymer-metal interfaces, 3 - An analysis of interfacial characteristics between amine-functionalized polystyrene/copper and between hydroxyl-functionalized polystyrene/copper
MACROMOL CHEM PHYSIC 201 (18): 2699-2704 DEC 29 2000
- Bonello JM, Williams FJ, Santra AK, et al.
Fundamental aspects of enantioselective heterogeneous catalysis: the surface chemistry of methyl pyruvate on Pt(111)
J PHYS CHEM B 104 (41): 9696-9703 OCT 19 2000
- Hirayama M, Soares MC, Caseri WR, et al.
Activated poly(hydromethylsiloxane)s as novel adhesion promoters for metallic surfaces
J ADHESION 72 (1): 51-63 2000
- Fabianowski W, Zientek K, Jachowicz R, et al.
Model thin films of controlled thickness and composition
POLIMERY-W 45 (7-8): 528-535 2000
- Kim DH, Jo WH
Studies on polymer-metal interfaces. 2. Competitive adsorption between oxygen- and nitrogen-containing functionality in model copolymers onto metal surfaces
MACROMOLECULES 33 (8): 3050-3058 APR 18 2000
- Idla K, Inganas O, Strandberg M
Good adhesion between chemically oxidised titanium and electrochemically deposited polypyrrole
ELECTROCHIM ACTA 45 (13): 2121-2130 2000

- Kalltorp M, Carlen A, Thomsen P, et al.
Analysis of rat plasma proteins desorbed from gold and methyl- and hydroxyl-terminated alkane thiols on gold surfaces
J MATER SCI-MATER M 11 (3): 191-199 MAR 2000
- Bryden TR, Garrett SJ
Adsorption and polymerization of formaldehyde on Cu(100)
J PHYS CHEM B 103 (47): 10481-10488 NOV 25 1999
- Huck WTS, Yan L, Stroock A, et al.
Patterned polymer multilayers as etch resists
LANGMUIR 15 (20): 6862-6867 SEP 28 1999
- Kim DH, Jo WH
Studies on polymer-metal interfaces Part I. Comparison of adsorption behavior between oxygen and nitrogen functionality in model copolymers onto metal surfaces
POLYMER 40 (14): 3989-3994 JUN 1999
- Lahann J, Klee D, Thelen H, et al.
Improvement of haemocompatibility of metallic stents by polymer coating
J MATER SCI-MATER M 10 (7): 443-448 JUL 1999
- Krimmer V, Merkert H, von Eiff C, et al.
Detection of Staphylococcus aureus and Staphylococcus epidermidis in clinical samples by 16S rRNA-directed in situ hybridization
J CLIN MICROBIOL 37 (8): 2667-2673 AUG 1999
- Glassey WV, Papoian GA, Hoffmann R
Total energy partitioning within a one-electron formalism: A Hamilton population study of surface-CO interaction in the c(2 x 2)-CO/Ni(100) chemisorption system
J CHEM PHYS 111 (3): 893-910 JUL 15 1999
- Vilar MR, Folch S, Chenouffi M, et al.
Interaction of oligoaniline molecules with metallic surfaces. A HREELS study.
SYNTHETIC MET 101 (1-3): 650-651 MAY 1999
- Badia A, Arnold S, Scheumann V, et al.
Probing the electrochemical deposition and/or desorption of self-assembled and electropolymerizable organic thin films by surface plasmon spectroscopy and atomic force microscopy
SENSOR ACTUAT B-CHEM 54 (1-2): 145-165 JAN 25 1999
- Zhang X, Bell JP
Synthesis of protective coatings on steel by surface spontaneous polymerization. 3: Process development and coating property studies
POLYM ENG SCI 39 (1): 119-127 JAN 1999
- Pesetskii SS, Jurkowski B, Kuzavkov AI
Strength of adhesive joints from functionalized polyethylene and metals
INT J ADHES ADHES 18 (5): 351-358 1998
- Castella D, Corminboeuf D, Dousse JC, et al.
Photoinduced trapping of xenon in polymeric films at ambient temperature
NUCL INSTRUM METH B 143 (4): 547-556 OCT 1998
- Kim DH, Kim SC, Jo WH
Studies of metal-polymer interfaces: Competitive adsorption between oxygen and nitrogen containing functionality in copolymers onto metal surfaces.
ABSTR PAP AM CHEM S 216: 050-PHYS Part 2 AUG 23 1998

- Kohler JU, Bradley JS
A kinetic probe of the effect of a stabilizing polymer on a colloidal catalyst: Accelerated enantioselective hydrogenation of ethyl pyruvate catalyzed by poly(vinylpyrrolidone)-stabilized platinum colloids
LANGMUIR 14 (10): 2730-2735 MAY 12 1998
- Akbulut M, Ermler WC, Kalyon DM
Ab initio cluster model study of polymer-metal interactions
COMPUT THEOR POLYM S 7 (2): 75-80 1997
- Schwarz J, Schmidt M, Ohl A
Synthesis of plasma-polymerized hexamethyldisiloxane (HMDSO) films by microwave discharge
SURF COAT TECH 98 (1-3): 859-864 JAN 1998
- Ved MV, Sakhnenko ND, Nikiforov KV
Stability control of adhesional interaction in a protective coating/metal system
J ADHES SCI TECHNOL 12 (2): 175-183 1998
- Agarwal R, Bell JP
Protective coatings on aluminum by spontaneous polymerization
POLYM ENG SCI 38 (2): 299-310 FEB 1998
- de Caro D, Bradley JS
Surface chemistry of colloidal platinum: Vibrational coupling in the infrared spectrum of CO adsorbed on colloidal platinum in liquid dispersion
LANGMUIR 14 (2): 245-247 JAN 20 1998
- Bistac S, Vallat MF, Schultz J
Investigation of chemical interactions at the steel/polymer interface by FT-IR diffuse reflectance spectroscopy
APPL SPECTROSC 51 (12): 1823-1825 DEC 1997
- Grundmeier G, Reinartz C, Rohwerder M, et al.
Corrosion properties of chemically modified metal surfaces
ELECTROCHIM ACTA 43 (1-2): 165-174 1998
- Marques C, Desta YM, Rogers J, et al.
Fabrication of high-aspect-ratio microstructures on planar and nonplanar surfaces using a modified LIGA process
J MICROELECTROMECH S 6 (4): 329-336 DEC 1997
- Chen FC, Lackritz HS
In-situ nonlinear optical studies of photopolymerization of gas phase acrolein onto metallic substrates
MACROMOLECULES 30 (20): 5986-5996 OCT 6 1997
- Stuckless JT, Starr DE, Bald DJ, et al.
Metal adsorption calorimetry and adhesion energies on clean single-crystal surfaces
J CHEM PHYS 107 (14): 5547-5553 OCT 8 1997
- Kash PW, Yang MX, Teplyakov AV, et al.
Chemical displacement of molecules adsorbed on copper surfaces: Low-temperature studies with applications to surface reactions
J PHYS CHEM B 101 (40): 7908-7918 OCT 2 1997
- Gundjian M, Fisa B
Factors affecting adhesion at copper-polyamide 11 and aluminum-polyamide 11 interfaces
J THERMOPLAST COMPOS 10 (5): 416-434 SEP 1997

- Herminghaus S, Vorberg J, Gau H, et al.
Hydrogen and helium films as model systems of wetting
ANN PHYS-LEIPZIG 6 (6): 425-447 1997
- Lindblad M, Lestelius M, Johansson A, et al.
Cell and soft tissue interactions with methyl- and hydroxyl-terminated alkane thiols on gold surfaces
BIOMATERIALS 18 (15): 1059-1068 AUG 1997
- Bellmann C, Opfermann A, Jacobasch HJ, et al.
Characterisation of pure or coated metal surfaces with streaming potential measurements
FRESEN J ANAL CHEM 358 (1-2): 255-258 MAY 1997
- Gundjian M, Fisa B
Adhesion at copper-polyamide 11-copper and aluminum-polyamide 11-aluminum laminate interfaces: Influence of metal surface oxidation
J ADHES SCI TECHNOL 11 (6): 759-781 1997
- Ricard A
Plasma surface treatments
VIDE 53 (284): 205-& APR-JUN 1997
- Knoll W, Matsuzawa M, Offenhausser A, et al.
Tailoring of surfaces with ultrathin layers for controlled binding of biopolymers and adhesion and guidance of cells
ISRAEL J CHEM 36 (4): 357-369 1996
- Parente V, Pourtois G, Lazzaroni R, et al.
Theoretical investigation of the chemical structure and vibrational signature at the aluminum-polythiophene interface
SYNTHETIC MET 85 (1-3): 1031-1034 FEB 15 1997
- Racicot R, Brown R, Yang SC
Corrosion protection of aluminum alloys by double-strand polyaniline
SYNTHETIC MET 85 (1-3): 1263-1264 FEB 15 1997
- Banerjee S, Mazumder MK
Adhesion of charged powders to a metal surface in the powder coating process
IEEE T IND APPL 32 (6): 1243-1249 NOV-DEC 1996
- Ahn EC, Yu J, Park IS, et al.
Adhesion behavior of CuCr alloy/polyimide films under 350 degrees C and 85 degrees C/85% RH environments
J ADHES SCI TECHNOL 10 (12): 1343-1357 1996
- Sakiyama T
Analysis of physicochemical properties of gels prepared from natural polymers
NIPPON NOGEIK KAISHI 70 (12): 1329-1334 DEC 1996
- Sim WS, Gardner P, King DA
Surface-bound helical polyacetaldehyde chains and bidentate acetate intermediates on Ag {111}
J AM CHEM SOC 118 (41): 9953-9959 OCT 16 1996
- Petrinin MA, Nazarov AP, Mikhailovski YN
Formation mechanism and anticorrosive properties of thin siloxane films on metal surfaces
J ELECTROCHEM SOC 143 (1): 251-257 JAN 1996
- Zhou GM, Zhao JY, Zhong YM, et al.
A water-soluble polymer-based composite lubricating film
LUBR ENG 51 (12): 967-972 DEC 1995

- GRUNDMEIER G, STRATMANN M
NUCLEATION AND GROWTH OF PLASMA-POLYMERIZED HEXAMETHYLDISILAZANE ON IRON-SUBSTRATES
BER BUNSEN PHYS CHEM 99 (11): 1387-1392 NOV 1995
- REINARTZ C, FURBETH W, STRATMANN M
ADSORPTION AND CHARACTERIZATION OF MOLECULAR ADHESION PROMOTER MONOLAYERS ON IRON SURFACES UNDER UHV CONDITIONS
FRESEN J ANAL CHEM 353 (5-8): 657-660 NOV-DEC 1995
- JEROME R, MERTENS M, MARTINOT L
ON THE ELECTROCHEMICAL POLYMERIZATION OF ACRYLONITRILE AND N-VINYLPYRROLIDONE - NEW INSIGHT INTO THE MECHANISM
ADV MATER 7 (9): 807-& SEP 1995
- YU T, LI L, LIN CT
CHEMICAL AFFINITY OF IN-SITU PHOSPHATIZING REAGENTS ON COLD-ROLLED STEEL
J PHYS CHEM-US 99 (19): 7613-7620 MAY 11 1995
- MURALIDHARAN S, PHANI KLN, PITCHUMANI S, et al.
POLYAMINO-BENZOQUINONE POLYMERS - A NEW CLASS OF CORROSION-INHIBITORS FOR MILD-STEEL
J ELECTROCHEM SOC 142 (5): 1478-1483 MAY 1995
- LEE LH
MOLECULAR BONDING AND ADHESION AT POLYMER-METAL INTERPHASES
J ADHESION 46 (1-4): 15-38 1994
- LI L, LIN CT
SEM-EDS INVESTIGATIONS OF SELF-PHOSPHATING COATINGS
IND ENG CHEM RES 33 (12): 3241-3246 DEC 1994
- KERTIT S, CHAOUKET F, SRHIRI A, et al.
CORROSION INHIBITION OF AMORPHOUS FEBSIC ALLOY IN 1-M-HCL BY 3-AMINO-1,2,4-TRIAZOLE
J APPL ELECTROCHEM 24 (11): 1139-1145 NOV 1994
- NENAKHOV SA, KOLESNIKOVA AK
GROWTH-KINETICS OF ADHESION STRENGTH OF PRIMER/TAPE COATINGS ON METAL-SURFACE
VIDE (272): 602-605 Suppl. S AUG-OCT 1994
- AUBOUY M, RAPHAEL E
STRUCTURE OF AN IRREVERSIBLY ADSORBED POLYMER LAYER IMMersed IN A SOLUTION OF MOBILE CHAINS
MACROMOLECULES 27 (18): 5182-5186 AUG 29 1994
- THERY S, JACQUET D, MANTEL M
PLURIDISCIPLINARY APPROACH OF STAINLESS-STEEL POLYMER INTERFACIAL MECHANISMS
REV METALL-PARIS 91 (6): 953-963 JUN 1994
- BACH RD, ANDRES JL, WINTER JE, et al.
A MODEL FOR ADHESION-PRODUCING INTERACTIONS OF ZINC-OXIDE SURFACES WITH ALCOHOLS, AMINES, AND ALKENES
J ADHES SCI TECHNOL 8 (3): 249-259 1994
- WANG YM, MATTICE WL
ADSORPTION OF HOMOPOLYMERS ON A SOLID-SURFACE - A COMPARISON BETWEEN MONTE-CARLO SIMULATION AND THE SCHEUTJENS-FLEER MEAN-FIELD LATTICE THEORY
LANGMUIR 10 (7): 2281-2288 JUL 1994
- PLOEHN HJ
SELF-CONSISTENT-FIELD THEORY FOR POLYMER ADSORPTION - MOLECULAR VOLUME EFFECTS
COLLOID SURFACE A 86: 25-40 JUL 13 1994
- COUZIS A, GULARI E
ADSORPTION-KINETICS OF POLYSTYRENE ONTO GERMANIUM FROM A

- CARBON-TETRACHLORIDE SOLUTION
MACROMOLECULES 27 (13): 3580-3588 JUN 20 1994
- XUE G, LU Y, SHI G
SURFACE-ENHANCED RAMAN-SCATTERING USED AS AN IN-SITU ANALYTICAL METHOD FOR
STUDIES OF POLYMER-METAL INTERFACE
POLYMER 35 (12): 2488-2494 1994
- PLOEHN HJ
STRUCTURE OF ADSORBED POLYMER LAYERS - MOLECULAR VOLUME EFFECTS
MACROMOLECULES 27 (6): 1617-1626 MAR 14 1994
- STEINER UB, CASERI WR, SUTER UW, et al.
SELF-ASSEMBLED LAYERS OF SUBSTITUTED POLY(P-PHENYLENE)S ON GOLD AND COPPER
LANGMUIR 10 (4): 1164-1170 APR 1994
- DERJAGUIN BV, ALEINIKOVA IN, TOPOROV YP
ON THE ROLE OF ELECTROSTATIC FORCES IN THE ADHESION OF POLYMER PARTICLES TO
SOLID-SURFACES
PROG SURF SCI 45 (1-4): 119-123 JAN-APR 1994
- HAGEMEYER A, HIBST H, HEITZ J, et al.
IMPROVEMENTS OF THE PEEL TEST FOR ADHESION EVALUATION OF THIN METALLIC-FILMS ON
POLYMERIC SUBSTRATES
J ADHES SCI TECHNOL 8 (1): 29-40 1994
- CHUNG TG, KIM YH, YU J
AN AUGER STUDY ON THE INTERACTION OF CU AND CR FILMS WITH POLYIMIDE
J ADHES SCI TECHNOL 8 (1): 41-51 1994
- DENIAU G, LECAYON G, DECOBERT F, et al.
ENERGY OF ADHESION OF AN ELECTROPOLYMERIZED POLYMER FILM ON A METAL-SURFACE
VIDE (268): 114-116 Suppl. S AUG-OCT 1993
- SUGAMA T, CARCIELLO NR
POLYPHENYLETHERKETONE AND POLYPHENYLETHERSULFONE ADHESIVES FOR METAL-TO-
METAL JOINTS
INT J ADHES ADHES 13 (4): 257-266 OCT 1993
- AUBOUY M, DIMEGLIO JM, RAPHAEL E
IRREVERSIBLE ADSORPTION OF A POLYMER MELT ON A COLLOIDAL PARTICLE
EUROPHYS LETT 24 (2): 87-92 OCT 10 1993
- SONWALKAR N, SUNDER SS, SHARMA SK
ICE SOLID ADHESION ANALYSIS USING LOW-TEMPERATURE RAMAN MICROPROBE SHEAR
APPARATUS
APPL SPECTROSC 47 (10): 1585-1593 OCT 1993
- PETASCH W, BAUMGARTNER K, RAUCHLE E, et al.
INFLUENCE OF PLASMA SURFACE-TREATMENT ON THE ADHESION OF THIN-FILMS ON METALS
SURF COAT TECH 59 (1-3): 301-305 OCT 1 1993
- SAEZ EI, CORN RM
IN-SITU POLARIZATION MODULATION-FOURIER TRANSFORM-INFRARED
SPECTROELECTROCHEMISTRY OF PHENAZINE AND PHENOTHIAZINE DYE FILMS
AT POLYCRYSTALLINE GOLD ELECTRODES
ELECTROCHIM ACTA 38 (12): 1619-1625 AUG 1993
- MA YZ, CHEN MQ, FENG ZX, et al.
POLYMER-METAL LAMINATION BY RADIATION METHOD
RADIAT PHYS CHEM 42 (1-3): 69-71 JUL-SEP 1993
- YOUNG JT, BOERIO FJ
NONDESTRUCTIVE CHARACTERIZATION OF POLYIMIDE COPPER AND POLYIMIDE
GOLD INTERPHASES USING SURFACE-ENHANCED RAMAN-SCATTERING AND REFLECTION-

質，以及反應時間所造成的效應，並探討因為末端基的不同，因而對其結構所造成的影響，在他們的結果指出， Cu^{2+} 與末端基為二硫代基之螯合樹脂，所形成的結構為平面四方形(square planar)，並且由兩個二硫代基將 Cu^{2+} 嵌合。

在本論文中，我們將二乙基三胺與二硫化碳反應，所生成的產物再引入環氧樹脂中，利用二硫代基極佳的金屬螯合能力，使得環氧樹脂功能化而形成具吸附能力的螯合性環氧樹脂，並且研究在不同的 pH 值、吸附時間、溫度及不同的量螯合性環氧樹脂，對不同金屬的螯合能力，這一部分也將成為本編論文的主要重點，也期許螯合性環氧樹脂的螯合能力

ABSORPTION INFRARED-SPECTROSCOPY

SURF INTERFACE ANAL 20 (5): 341-351 MAY 15 1993

JOHANSSON F, LEUFVEN A, ESKILSON M

QUANTIFICATION OF AROMA VAPORS SORBED IN POLYETHENE FILMS USING SUPERCRITICAL CARBON-DIOXIDE

J SCI FOOD AGR 61 (2): 241-244 1993

WIGHTMAN JP, LIN TD, WEBSTER HF

SURFACE CHEMICAL ASPECTS OF POLYMER METAL ADHESION

INT J ADHES ADHES 12 (3): 133-137 JUL 1992

GLERIA M, MINTO F, SCOPONI M, et al.

FUNCTIONALIZATION OF POLY(ORGANOPHOSPHAZENES). 2. MODIFICATION OF POLY[BIS(4-SEC-BUTYLPHENOXY)PHOSPHAZENE] BY FREE-RADICAL-INITIATED GRAFTING OF MALEIC-ANHYDRIDE

CHEM MATER 4 (5): 1027-1032 SEP-OCT 1992

SHAW GS, ROGERS CE, PAYER JH

THE EFFECT OF IMMERSION ON THE BREAKING FORCE AND FAILURE LOCUS IN AN EPOXY MILD-STEEL SYSTEM

J ADHESION 38 (3-4): 255-268 1992

VANOOIJ WJ, SABATA A

CHARACTERIZATION OF POLYMER SURFACES AND POLYMER METAL INTERFACES BY STATIC SECONDARY ION MASS-SPECTROMETRY

SURF INTERFACE ANAL 19 (1-12): 101-113 JUN 1992

FANG TR, XU GF, ZHU XB, et al.

MONOLAYER FORMATION OF A NOVEL AMPHIPHILIC POLYMER PAMC16S

THIN SOLID FILMS 210 (1-2): 839-841 APR 30 1992

CHEHIMI MM, WATTS JF

AN XPS STUDY OF THE STEEL-AROMATIC MOISTURE-CURED URETHANE INTERFACE

J ADHES SCI TECHNOL 6 (3): 377-393 1992

ALMALAH K, MCGUIRE J, KRISDHASIMA V, et al.

ELLIPSOMETRIC EVALUATION OF BETA-LACTOGLOBULIN ADSORPTION ONTO LOW-ENERGY AND HIGH-ENERGY MATERIALS

BIOTECHNOL PROGR 8 (1): 58-66 JAN-FEB 1992

VOLMERUEBING M, STRATMANN M

A SURFACE ANALYTICAL AND AN ELECTROCHEMICAL STUDY OF IRON SURFACES MODIFIED BY THIOLS

APPL SURF SCI 55 (1): 19-35 JAN 1992

LIN CT, LIN P, HSIAO MW, et al.

CHEMISTRY OF A SINGLE-STEP PHOSPHATE PAINT SYSTEM

IND ENG CHEM RES 31 (1): 421-430 JAN 1992

TILLER HJ, GOBEL R, GUTMANN N

SILICATE COUPLING LAYER FOR METAL TO POLYMER ADHESION IMPROVEMENT - PHYSICAL-CHEMICAL FUNDAMENTALS AND TECHNOLOGICAL IMPORTANCE

MAKROMOL CHEM-M SYMP 50: 125-135 OCT 1991

SHIH DY, KLYMKO N, FLITSCH R, et al.

OXYGEN INDUCED ADHESION DEGRADATION AT METAL POLYIMIDE INTERFACE

J VAC SCI TECHNOL A 9 (6): 2963-2974 NOV-DEC 1991

CHATTOPADHYAY S, BANERJEE AN

STUDIES ON POLYMER BLENDS AND THEIR APPLICATION ON TREATED AND UNTREATED METAL-SURFACES

INT J ADHES ADHES 11 (2): 92-96 APR 1991

YAMAGISHI FG

INVESTIGATION OF PLASMA-POLYMERIZED FILMS AS PRIMERS FOR PARYLENE-C COATINGS ON

NEURAL PROSTHESIS MATERIALS

THIN SOLID FILMS 202 (1): 39-50 JUL 15 1991

WAHLGREN M, ARNEBRANT T

PROTEIN ADSORPTION TO SOLID-SURFACES

TRENDS BIOTECHNOL 9 (6): 201-208 JUN 1991

BARNER BJ, GREEN MJ, SAEZ EI, et al.

POLARIZATION MODULATION FOURIER-TRANSFORM INFRARED REFLECTANCE MEASUREMENTS OF THIN-FILMS AND MONOLAYERS, AT METAL-SURFACES UTILIZING REAL-TIME SAMPLING ELECTRONICS

ANAL CHEM 63 (1): 55-60 JAN 1 1991

CORNELIO PA, GARDELLA JA

LANGMUIR-BLODGETT-FILM METAL INTERFACES - STATIC SECONDARY ION MASS-SPECTROMETRY AND ELECTRON-SPECTROSCOPY FOR CHEMICAL-ANALYSIS

ACS SYM SER 440: 379-393 1990

ARCHER RD, FIMOGNARI AJ, TONG WY, et al.

POLYMER-METAL INTERFACES - DEHYDRATION OF HYDROXYLATED METAL-SURFACES AND ZIRCONIUM HYBRID POLYMERS FOR THE IMPROVED ADHESION OF ORGANIC POLYMERS TO METALS

ABSTR PAP AM CHEM S 200: 359-POLY Part 2 AUG 26 1990

附錄:

摘錄自 Cerius2 手冊，感謝 MSI 願意讓我們翻譯成中文，將這些中文放入是希望中油能夠了解我們所用的理論及工具內容，若有其相關問題也歡迎來和我們一起討論。

一般性理論

前言

研究大小分子的化學家熟悉習用基於量子力學方法的軟體程式跟電腦模組，但是巨觀材料大部分的性質或多或少跟微觀現象有關，並且需要應用量子力學來作修正。在某些情況(例如光學跟磁學性質上)是特別的明顯跟直接。在其它的狀況這個關聯是比較沒那麼直接，但仍然非常重要。例如塊材固體的密度大大的受到鄰近原子之間的力所決定。在一個分子中，最終決定密度的平衡幾何結構是一個多電子力之間平衡的結果，因此都要服從量子力學。在一個純晶體固體中，巨觀密度是被晶格的大小與內含原子的質量所決定。在混合物或多金裡，密度是被各種不同晶像密度的權重的平均所決定。因此連一個非常明顯巨觀性質(如密度)的物理量仍然是一個量子性質。

在過去四十年中，我們在基礎量子層次中處理材料性質的能力已經大大的進步了，這大部分是因為計算能力的突飛猛進允許我們真正的求解出非常困難的方程式和試探各種的方法。例如在今天計算晶體的晶胞大小用第一原理，並且得到一個很可靠的結果在幾個百分比的範圍內是可能的。有很多種類的幾何結構行為，像是雜質的位置，缺陷的結構，錯位，晶粒界面，及表面同樣可以用第一原理來計算。一旦幾何結構已經確定了，則一大堆性質，如光電及磁性都可以很準確地計算出來。

促成這件事可能的結果是階段性的，並且他藉由所謂的單電子理論、能帶理論和自洽場理論。自 1960 年以來，這些密度泛函理論系統能量與力的系統找到某種正當性。今天，大部分的量子應用被叫作材料導向量子力學應用，世界由正式密度泛函理論來加以驗證。這並不總是完全簡單的一件事，並且還有一些

刑式與技術上的問題，但是對於結果比過程更有興趣的務實者不必太在意技術上的機巧。在 MSI 量子套件的模組背後總是奠基在密度泛函理論之上。

密度泛函理論

在粒子之間存在著相干性的事實，也就是以量子力學處理材料問題所會遇到的主要困難，在多方面都是我們所熟悉的。構成分子或材料之粒子的位置與運動是關聯在一起的，這是因為粒子移動時它們互相交互作用並施力於對方。在量子力學裡，情況又因為統馭電子的保利不相容原理所引入的神秘作用力而更加的繁複。這致使連沒有直接交互作用的非交互作用粒子都出現了關聯性。因為這些力跟對調全同粒子的指標後所發生的量子力學規則有關，因此被稱做是交換力。

視交互作用(例如庫倫力...)或交換性而言,相干性可以被分為長程或是短程的。前者可以借由平均的技術及平均場或自洽場(即一個原子所感應到的場是與整體的原子分佈有關)來處理。短程的相干性牽涉到特定原子周圍的平均行為局域偏移的局域環境,因此更難處理。一般而言,在化學與凝態物理學中量子方法的中心問題是找尋愈來愈精準的方法來把短程相干性引入到平均場理論裡。例如 coupled clusters 或 Quantum Monte Carlo 這些需要大量使用到 cpu 的程式見證了這個問題的困難度。這個方法,只能夠用在相當小的分子或是非常簡單的晶體固體,並且他們隨著系統大小增加的 scaling 性質是非常不利於計算。

幸運地，短程相干的細節通常是微小的重要性，因此基於平均場或自洽場觀念的理論是對很多的應用是夠精確的。當不是那樣情況時，像是高溫陶瓷超導體或混價固體，一般被稱做是強相干性系統，這意味著源自電子間交換和相互庫倫排斥的短程相干性必須非常精確地估計，既使想要重現被觀察到的行為的定量性質。

好幾種處理強干問題有前景的方法在最近幾年被發展出來，但這還只是在凝態物理中相當前衛的研究，並且這些方法並未成熟到可以放在一個通用的軟體中。Kohn 和 Sham 在 1965 年在對一個可以計算處理很多個原子跟很多個原子上受力的方法上有了很大的進展。他們證明平均場論如何被應用在這個問題中，在他們的方法中，其關鍵的角色是在對電子密度的處理，所以他們的方法一般被稱為密度泛函理論，雖說這個名詞有更廣大的用途。自此，它成為決定多電子與多電子的能量問題上的一個相當重要的方法。除此之外，Kohn 和 Sham 密度泛函理論也同樣可以用到分子（一團被束縛原子）與晶體材料（具有特定晶胞並且在

空間中重覆)。

在密度泛函理論裡，能量不是以多電子波函數的形式寫下，像傳統量子化學那樣，而是以電子密度的泛函寫下來。Kohn 和 Sham 提具有外加場 $V_{ext}(x)$ 的電子系統的泛函是以下的形式：

$$\text{Eq. 1} \quad E_{ks}[\rho(x)] = T_s[\rho(x)] + E_{es}[\rho(x)] + E_{xc}[\rho(x)] + E_{ext}[\rho(x)]$$

其中這些項代表具有電荷密度 $\rho(x)$ 之非交互作用電子的動能，靜電位能，所謂的交換相干能，以及具電荷密度 $\rho(x)$ 之非交互作用相干電子在外加場 $V_{ext}(x)$ 的位能。Kohn 跟 Sham 的重要貢獻(優越之處)是修正了早期密度泛函(Thomas-Fermi-Dirac functional)形式的缺陷，其缺陷是不能重現原子的殼層結構。Kohn-Sham 泛函藉由動能項以一組軌域 ϕ_n 表示來達成這修正的目的，而 ϕ_n 來至單一粒子 Schrodinger 方程式而來的軌域。

$$\text{Eq. 2} \quad T_s[\rho(x)] = \sum_{\alpha} a_{\alpha} \int dx \phi_{\alpha}(x) \left\{ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} \right\} \phi_{\alpha}(x)$$

T_s 跟 $\rho(x)$ 的關聯性是間接借由軌域的 ϕ_n 以下列之形式

$$\text{Eq. 3} \quad \rho(x) = \sum_{\alpha} a_{\alpha} |\phi_{\alpha}(x)|^2$$

在此 a_n 是決定電子組態的佔據數 $T_s[\rho(x)]$ 跟 $\rho(x)$ (如 Eq.2, Eq.3 所給的形式) 提供了密度及動能必要的關聯。

爲了實際計算，Kohn-Sham 泛函必須輔以交換與相干項的近似。Kohn 和 Sham 所提出的傳統近似，一般稱爲 "local density approximation" (LDA) 具有以下形式

$$\text{Eq. 4} \quad E_{xc}^h[\rho(x)] = \int dx \rho(x) \epsilon_{xc}^h(\rho(x))$$

其中 $\epsilon_{xc}^h(\rho)$ 是具有密度 ρ 的均勻電子氣體交換相干能，雖然這交換相干能的形式像是在電子密度變化不大的極限才成立(在這種狀況下方程式四是梯度展開的第一項)。一個後見之明的計算正顯示了這個展開一般而言仍是相對地精確，甚至當密度變化相當大，梯度展開都還不存在。一個利用完全與梯度展開無關的維度分析有助於解釋方程式四的精確性，並且提出爲何這個表示式能夠給出對交換相干能合理的估計，而與密度的分布無關。這個 $\epsilon_{xc}^h(\rho)$ 量已經被不同研究群以不同的方法計算出來。計算的結果給出相似但不完全相同的結果，我們可以預期從一種 LDA 方法轉換到另一個方法的差異，一般來說是微小的。

LDA 多年來持續成為大家所選擇的 exc 近似（至今仍是如此，特別是在延伸系統）。然而，當應用到分子的時候 LDA 被發現傾向於高估了分子間的鍵能（又稱過度鍵結 OVERBINDING）。這可視為理解 eq 4 的一個缺陷的結果。再第一電子密度的區域。在這裡 exch 的精確形式是知道的（它具有某種次方形式的泛函的靜電交互作用）。且與 LDA 隨電荷密度指數形式遞減有很大的不同。這表示從第一電子密度區域而來的交換相干貢獻被低估，這也就導致具有不同表面面積的兩各電子雲分佈的能量差會有誤差。當兩個原子組合而成分子就會發生這種的情況，並且這個效應特徵與分子過度件結識一致的。

在過去十年來，一種對 LDA 的修正被發展出來，它可以大大的修正藉由明確寫在低電荷密度區域的指數公式形式。這通常是藉由引入與電荷之梯度的相關性，並且這一類新的交換相干泛函修正被稱為是梯度修正或是廣義梯度近似。梯度修正的使用不太影響如鍵長與震動頻率的局域性質，但的確經常導致整體能量差異的改進，像是當兩個原子形成一個分子或一個分子吸附到表面的計算結果。對於追尋交換相干泛函更進一步努力持續著，這是個不系統化的並且沒有保證比今日一般使用的泛函更高的精密度能被獲得。

在外加場(如一些分子)作用下,多電子系統的能量是由密度泛函 Eq.1 的最小化所獲得。這相當於在所謂的自洽條件下求解由單粒子薛丁格方程式所組成的 Kohn-Sham 方程式。此薛丁格方程式接受輸入位勢並給出其密度：

$$\text{Eq. 5a} \quad \left\{ -\frac{\nabla^2}{2m} + V_{\text{eff}}(\mathbf{x}) - \epsilon_{\alpha} \right\} \phi_{\alpha}(\mathbf{x}) = 0$$

$$\text{Eq. 5b} \quad V_{\text{eff}}(\mathbf{x}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{x}) + \Phi(\rho(\mathbf{x})) + \mu_{\text{xc}}(\rho(\mathbf{x}))$$

其中 Φ 是對應於 $\rho(\mathbf{x})$ 的庫倫位勢。

$$\text{Eq. 6} \quad \mu_{\text{xc}}(\rho) \equiv \frac{d}{d\rho} \left[\rho \epsilon_{\text{xc}}^{\text{h}}(\rho) \right]$$

並且輸出密度 $\rho(\mathbf{x})$ 是藉由軌域形式方程式 3 而得到，方程式 5a 及方程式 5b 通常是藉由迭代來求解。從一個初始位勢開始，方程式 5a 被解出並且它的結果和輸出的密度以方程式 3 的形式從軌域被算出，然後這個密度被用來算出方程式 5a 新的位勢。這個自洽循環就被繼續執行直到輸入的位勢和輸出密度滿足方程式 5b 到某種預設的精密度。這通常涉及許多次的迭代，因為自洽的程序本質上是不穩定的。很精緻的回饋技術是必須被用上，來預防振盪。

一旦自洽性達成，計算的輸出將包含能量 eq 1 能量對原子核座標的微分

(也就是原子受力) ψ 的各個本徵值(在延伸系統就是能帶)以及,單電子軌域 ψ 根據正統密度泛函理論只有能量跟它的微分(離子上的受力)有物理意義。然而過去數十年來的實際計算顯示其他很多其他物理量,可藉由單一電子圖像下的近似得到如本徵值(能帶)與軌域或 ψ ,也具有一定的精確度。假設電子系統能階經由吸收光子而從佔據能階躍升到非佔據能階,以及材料的磁性結構。這是用自旋偏極化版本的理論來計算電子的 upspin 和 downspin 可能感受到不同位勢。對於一個系統,通常可以選擇一個對稱破壞的條件。在那裡其中一種自旋會阻擾,因此形成一磁極態。用局域自旋電子密度近似來處理交換相干能及類比於 eq4,但允許 upspin 和 downspin 能有不一樣的密度,當用於金屬與合金磁性結構。自旋偏極化計算在處理開殼層 (open-shell) 原子與分子也很重要。

簡而言之,Kohn-Sham 方程式是 Eq5a 和 Eq5b 的解,對於一群原子不管是在一個分子、原子團、延伸的固體裡頭,都提供了很多關於這個系統的資訊。這包含了結構的訊息,諸如平衡幾何結構以及各種重要的電子性質。除此之外,動力學及熱學性質也可以用 Kohn-Sham 方程式之解所產生的力來研究,例如:分子動力學計算(所謂的 ab-initio 分子動力學)。雖然 Eq.5 是比標準量子力學簡單很多—因為庫倫交互作用已經藉由平均場處理—這並不表示它們很容易求解。交換相干能量密度對電子雲密度的泛函相關性並不是解析的,因此,精確而解析形式的解就連氫原子也不可能得到。以數值方式得出精確解是有可能的 (or 是有的),但只能在非常小的系統(原子與小又輕的分子)。一般而言,近似方法是一定要用的。幾年來,有很多的標準方法已經被使用上並且獲得不同程度的成功 (or 成效)。視不同的系統及/或性質而定,在精確度上它們各有其強處或弱處。

每一個量子力學模組(CASTEP,ESOCS,及 FastStructure)都殊途同歸的關係到 Eq.5 的解。這些模組在方法的採用上,以及對何種系統,何種性質最為合適上,互相不同,並且它們顯示了一個互補的強度。一個特定且妥善提出的問題通常可以由一組模組來獲得最好的結果,它們或許是對問題獲得最精確或最快的結果(或兩者)。例如在半導體材料裡,原子通常能以用平面波基底展開最為恰當的弱廣勢來表達。就此而論,半導體問題通常可用(使用平面波基底的) CASTEP 得到最好的解決。對於大部份的金屬應用,最佳選擇可能是 ESOCS (Electronic Structure of Close-packed Solids),但是請注意 ESOCS 不允許幾何最佳化並且不處理金屬表面。

在更大的研究裡,這個問題用不同模組的組合來處理是最好。例如對於大尺寸的結構或是動力學研究,最好一開始先針對分子或固體進行幾何最佳化,模擬退火或分子動力學計算的 MOPAC 模組或 FastStructure。一旦系統的基本行為被決定,系統的結構與性質以及它們平衡組態時的微調在經由使用 DMol,

ADF，ZINDO（對分子而言）或 CASTEP 或 ESOCS（對固體而言）就可以被決定。

CASTEP

前言

CASTEP 模組提供了一個完整且容易使用的介面來操作 CASTEP/CETEP 計算物理與化學程式，這一個介面允許你使用 Cerius2 Visualizer 所提供的交談式圖形介面與模擬環境來有效的發揮 CASTEP 的量子力學功能

註解

雖然 CASTEP 主要是用於大尺度的週期性系統，他也可以被應用在以超晶格建立起來的缺陷表面介面與分子，更進一步的資訊請參照 42 頁的“非週期系統”已獲的更進一步的資訊。

CASTEP 模組允許你使用含有彈性的分子模型工具，Cerius2 模型環境所提供的進階的 GUI 來產生與設定模型以便研究，定義你要進行計算工作的形式，並且在本地端的機器或遠端的機器執行它。

你的 CASTEP run 一跑完，你就可以使用 CASTEP 模組的分析工具來抽取及檢視由 CASTEP 所產生的原始輸出資料。這原始輸出結果藉由大量的數據來描述你模型的性質。

動態使用介面

雖然機制絕大部份是明顯的，Cerius2 透過由使用者介面建立的好幾個 CASTEP 輸出輸入的資料檔來與 CASTEP 產生聯繫。你所要執行的 job 上設定的選項會被用來產生一個檔案，此檔案會被傳送到 CASTEP 做為輸入。

如果 CASTEP 完全執行成功，結果會被寫入輸出檔案，CASTEP 模組分析工具會去讀取這些檔案，由原始的資料輸出，抽取並整理出更加容易讀的資訊。

CASTEP 理論

這個 CASTEP 套件是具有模擬金屬，絕緣體或半導體的電子鬆弛到基態的能力。使用這個技術，CASTEP 可以計算作用在原子的受力和單位晶格上的應力。原子上來的受力已經被用來找出平衡的結構或進行模擬分子動力學(使用正則系綜或微正則系綜)。

前言

CASTEP 的理論基礎是電荷密度泛函理論在局域電荷密度近似或是梯度修正的版本，這是由 Perdew 和 Wang 所發展的 GGA。DFT 所描述的電子氣體交互作用被認為是對大部分的狀況都是夠精確的，並且他是唯一能實際有效分析週期性系統的理論方法。請看第三章一般理論來或的更進一步的 DFT 理論。

在 CASTEP 裡預設的設定是 GGA，它在很多狀況下被知道是比較好的方法。梯度修正的方法在研究表面的過程、小分子的性質、氫鍵晶體以及有內部空間的晶體（費時）是比較精確的。眾所皆知，LDA 會低估分子的鍵長（or 鍵能）以及晶體的晶格參數，而 GGA 通常會補救這缺點。然而，有許多證據顯示 GGA 會在離子晶體過度修正 LDA 結果；當 LDA 與實驗符合得非常好的時候，GGA 會高估晶格長度。因此要推薦一個對所有系統都是最好的特定方法是很困難的。

膺勢

電子-離子間的交互作用可以用膺勢的觀念來描述。對於每種元素而言，CASTEP 提供了一套的位勢：

位 勢	延 伸 檔 名
ultrasoft	.usp
norm-conserving potential 使用 Lin et al.最佳化方法來產生	.recpot
norm-conserving potential 使用 Troullier-Martins 最佳化方法來產生	.pspnc
未最佳化硬的 norm-conserving potential 使用 Teter 方法來產生	.psp

Norm-conserving 位勢這個方法理論是相當有名的而且是經徹底驗證的。在這樣的方法之中，pseudo 波函數在定義的核心區域的截止半徑以上是符合 all - electron 波函數的。在截止半徑之內，pseudo 波函數沒有結點，且和 norm-conserving 條件之 all - electron 波函數連結在一起：也就是說他們的帶著相同的電荷。在使相當高截止能量代價之下這些膺勢可以相當高的精準度被做出來。Teter 位勢便是具有如此的特性但是這個相當硬的膺勢。最佳化的方法，特

別是林等人的方法，允許軟的 norm-conserving 位勢的產生，然而描述第一列（碳，氮，氧）或過渡金屬（鎳，銅，鈮）等局域化價電子軌域的所需之截止能量仍然經常還是太高。

Vanderbilt 所提出來的超軟膺勢的想法是不用釋放非收斂性條件用這樣的方法來產生更軟的位勢。在這各方法裡頭虛波函數在核心範圍是被允許作成盡可能越軟，以致於截止能量可以被大大的減小。技術上而言這是靠著廣義的正交條件來達成的。爲了要重建整個總的電子密度，波函數平方所得到的電荷密度必須在核心範圍在加以附加額外得密度進去。這個電子雲密度因此就被分成兩各部分拉，第一部分是一個延伸是整各單位晶包平滑部分，第二部分是一個局域化在核心區域的自旋部分。前面所提的附加部分是只出現在密度，並不在波函數。這和像 LAPW 那樣的方法不同，在那些方法中類似的方式是運用到波函數。

超軟位勢有另一個除了比 non-conserving 更軟的好處。USP 產生演算法保證了在預先選擇的能量範圍內會有良好的散射性質，這導致了膺勢更好的轉換性跟精確性。UPS 通常也藉著把多套每個角動量通到當作價電子來處理淺的內層電子態。這也會使精確度跟轉換性更加提昇，雖然計算代價會比較高。

CASTEP 所使用的位勢是 ultrasoft 膺勢。

所有的膺勢都是採用可分離的 Kleinman-Bylander 形式上。norm-conserving potential 能夠在實空間或是倒空間的波函數來使用；實空間的方法提供了對於系統而言比較好的 scalability。Ultrasoft 位勢目前只可以在倒置空間中使用(提醒您注意，實空間實作的好處在此一情況下是比較小的)。

在目前的 CASTEP 膺勢中，對週期表內的所有元素是有效的。然而，USP 檔案到目前爲止是不提供含有 f 軌域電子的元素(除了幾個特殊的例子之外)，所以如果真要採必須用.pspnc 檔案來替代。

Supercell (超晶格) 方法

CASTEP 是採取超晶格模型的，在此之下所有的計算必須進行在一個有週期性的系統，即使當週期性是虛構的。例如，一個晶體表面一定是由有限長度的厚板所組成。分子的研究，藉著將分子放在一個盒子中也視爲一個有週期性的系統之下仍是有可行的。超晶格是沒有外形的限制，假如這個晶體具有高點群的對稱性，則它也可以用來加速計算。

電子平衡狀態的恢復

三、實驗步驟

(一) 螯合性環氧樹脂之製備

1. DETA-CS₂ 之合成

取 5.3 g 之氫氧化鈉 (NaOH) 溶於 50ml 甲醇 (methanol) 中，待完全溶解備用。

取 13.7 g 之二乙基三胺 (diethylene triamine DETA) 溶於 60ml 四氫呋喃 (tetrahydrofuran THF)，置於 500ml 之圓底瓶中，再將上述氫氧化鈉之甲醇溶液倒入，以冰水浴維持反應溫度於 0°C，將 10.1 g 之二硫化碳 (carbon disulfide CS₂) 溶於 60ml 四氫呋喃 (tetrahydrofuran THF)，置於等壓漏斗內。

將上述二硫化碳之四氫呋喃溶液緩慢滴入步驟(2)中的混合溶液中，同時以磁攪拌機攪拌，滴完後，持續反應 10 分鐘。合成反應式如(圖 4)所示：

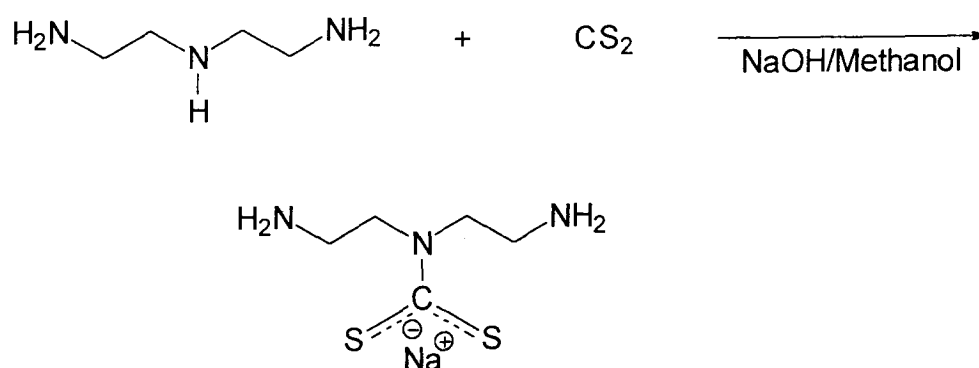


圖 4 DETA-CS₂ 合成反應式

CASTEP 提供了好幾種電子結構鬆弛方法，預設的方法是最有效的，他是基於密度混合(見 Kresse 等人)。在這個方法是使用是在一個在固定位勢之下將電子本徵值的總合極小化，而不是將總能做自洽式的極小化。在步驟的最後新的電荷密度就會與初始的電荷密度來混合以重複疊代直到收斂為止。這個做法也有好幾種選擇：線性混合、Kerker 混合與普雷混合，以上方法越有威力的放在越後面。要將本徵值之合來做最小化既可以使用共軛梯度方法也可以使用殘餘極小化方法(使用 DIIS 殘餘極小化方法)。在牽涉到自旋偏極化計算的時候，稍微更加繁複一點分開獨立的自旋密度混合方法有被發展出來。

CASTEP 也支援較傳統電子之平衡狀態的恢復，它用到了對總能的極小化。電子波函數是以平面波基底來表示並且展開係數會被變化以便達到最小的總能。此一極小化可利用每個波函數被獨立的最佳化的 band-by-band 的技術，或允許同時更新所有波函數的 all-band 方法來達成(只有 all-band 方式支援 USP 的使用)。此一方式用了如 Payne 等人所提出的預先調節式的共軛梯度技術。

密度混合方法的主要優點是它對金屬系統的威力，特別是對金屬表面而言。傳統總能極小化方法可能在具有晶胞一個方向上拉長的金屬系統中計算會不穩定。而這是在表面做超晶格計算一個典型的設置，無法避免的。密度泛函方法對於絕緣體跟金屬的狀況都一樣收斂良好。

其它使用到的技術

CASTEP 使用特殊的 k 點採樣來進行布里淵區的積分，快速 Fourier 轉換(FFT)來計算矩陣元素，以及波函數的更高於 P1 的點群對稱性。對於金屬類系統 CASTEP 對能階很靠近費米面時引入部分佔據。

主要的限制

CASTEP 受制於局域密度近似所帶來的典型問題 (或廣義而言是因為使用密度泛函理論)，例如，絕緣體的能隙是被低估的而且必須使用 SCF 之後的修正 (剪刀算符) 來拉近被測量及計算的光學性質。

應用與進一步的參考資料

CASTEP 在總能模擬跟電子結構研究所能夠應用的範圍是可以由知名期刊近年來的一些研究文件所反映出來，部分的代表性的範例在參考篇所引述，除此之外線上的 CASTEP 文獻也可以在以下網址找到

有限基底集修正

當進行晶胞的最佳化且使用的基底並不絕對收斂時，有限基底集修正是絕對非常重要。例如：silicon 膺勢是足夠的軟且在平面波截止能量大約 200eV 時提供相當精確的結果。然而，如果用這截止能量來計算狀態方程式(就是，能量與壓力對體積的變化)，那最小總能的體積跟零壓力的體積就不會一致。當我們慢慢升高截止能量並用更好的 k point 採樣來重複 EOS 計算，兩種體積的差異就會愈來愈小。此外，低截止能量算出來的 E-V 曲線是形成鋸齒狀的，但隨著截止能量升高它會愈來愈平滑。

有限基底修正背後的含意是去使用相當低截止能量與 k 點採樣的結果來解析的修正它們，這免去了必須計算極為龐大基底的必要。E-V 曲線會有鋸齒狀的外觀是因為在不同晶格常數之下，相同截止能量有不連續的平面波數目的變化。當加上總能時，有限基底修正允許我們以固定的基底數來進行計算並且如同固定截止能量這種更具物理意義的條件下來內插其結果。

爲了要算出這個修正項所需要的唯一參數是可調的，就是 $d E_{\text{tot}} / d \ln E_{\text{cut}}$ ，其中 E_{tot} 是系統總能， E_{cut} 是截止能量。CASTEP 是可以自動算出這一項的或者你可以手動地輸入這個參數。

$d E_{\text{tot}} / d \ln E_{\text{cut}}$ 這個值是隨著截止能量和 k 點採樣對收斂性的一個好的指標。當每個原子上的這個值（也就是從 cst 檔中得到這個值再除原子的總數）是小於 0.01 eV 每個原子時，這個計算可以被認為是收斂得很好。0.1 eV 每個原子的這個值在大部分的計算已經是足夠好的了。

光學性質

一般而言，電磁波透過真空傳波跟其他材料傳波的差異可以被寫成一個無數的折射係數。

$$\text{Eq. 7} \quad \mathbf{N} = \mathbf{n} + i\mathbf{K}$$

在真空中它是實數的，並且是等於零的。對於透明材料它是純粹實數，虛

部是跟吸收係數有關的，

$$\text{Eq. 8} \quad \eta = \frac{2k\omega}{c}$$

借由波穿透了單位厚度的材料而造成部份能量的損失。這是透過考慮樣品中的熱量產生率來推導出來的。

借由批配電場和磁場垂直入射於表面的射線這樣簡單的情況，折射系數可以被推導出來

$$\text{Eq. 9} \quad R = \left| \frac{1-N}{1+N} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}$$

然而，當我們進行光學計算時，通常都會算複數介電常數，再用它來表示其他的性質，複數介電常數 $\epsilon(\omega)$ 是被定義為

$$\text{Eq. 10} \quad \epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2 = N^2$$

因此，折射系數跟介電常數的實部跟虛部之間的關係是

$$\text{Eq. 11} \quad \epsilon_1 = n^2 - k^2, \quad \epsilon_2 = 2nk$$

另一個常用來表示光學性質的物理量是光學導電度

$$\text{Eq. 12} \quad \sigma = \sigma_1 + i\sigma_2 = -i\frac{\omega}{4\pi}(\epsilon - 1)$$

但是，這對金屬是最有用的，它並無被此套裝軟體所處理(雖然有方法可以引入 DC 導電度跟 Drude 阻尼)。

另外一個能由介電常數算出來的物理性質是損失函數。它是由一個電子通過均勻介電材料的能量損失所加以定義的，如下

$$\text{Eq. 13} \quad \text{Im}\left(\frac{-1}{\epsilon(\omega)}\right)$$

跟實驗的關聯

實驗上來說，最常可以獲得的光學參數是吸收與折射系數。原理上來說，只要這兩個同時知道，N 值的實部和虛部就可以被確定，Eq.8,Eq.9,Eq.10 讓我們能以複數介電常數寫出。然而，實務上，實驗比以上垂直入射的考量還要複雜的。偏極化效一定要考慮進去，並且幾何形狀可能是非常重要的(例如從多層薄膜或任意角度來穿透)。然而，這是光學本身的問題，跟光學性質的微觀起源沒有直

接的關聯。我們只考慮垂直入射，但偏極化卻有考量進去。對於更一般性的光學數據的分析討論請見 Palik 1985。

與電子結構的關聯

聲子與系統電子的交互作用是由基態電子態與時間有關的微擾來描述。在佔據跟非佔據態之間的躍遷也因此被電場與聲子所影響(磁場效應是以弱了 v/c 的比值)。當這些激發形成集體效應時，它們被稱為電漿子(可以由快速電子穿透系統而不是聲子來觀察到，這就是所謂的電子能量損失譜的技術，描述於 Eq.13—因為橫波聲子並不激發縱波電漿子)。當躍遷是獨立時，就如同單一粒子的激發。這些激發態的光譜結果可以當成價帶跟導帶的聯合態密度，附加了適當的矩陣元素之權重(引入選擇律)

介電常數的計算

我們計算介電常數的細部，它是由以下的形式所給出

$$\epsilon_2(\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{0}_{\hat{\mathbf{u}}}, \hbar\omega) = \frac{2e^2\pi}{\Omega\epsilon_0} \sum_{\mathbf{k}, v, c} \left| \langle \psi_{\mathbf{k}}^c | \hat{\mathbf{u}} \cdot \mathbf{r} | \psi_{\mathbf{k}}^v \rangle \right|^2 \delta(E_{\mathbf{k}}^c - E_{\mathbf{k}}^v - E)$$

Eq. 14

其中 \mathbf{u} 是定義為入射電場偏極化的向量。

此表示法很像 時變微擾的 Fermi's Golden 律，並且 $\epsilon_2(\omega)$ 可以想成佔據電子態跟未佔據電子態之間真正躍遷的細節。

因為介電常數描寫了有因果關係的回應，實部跟虛部是借由 Kramers-Kronig 轉換來關聯在一起的。我們可以用這個關聯來獲得實部的 $\epsilon_1(\omega)$ 。

計算的細節

布里淵區的積分

目前要積分整個布里淵區的方法牽涉到取用一個對稱化的 Monkhorst-Pack

格子，並且用高斯彌散函數來模糊化能階。請注意我們並未使用現象學上被驗證的 Lorentzian 彌散，因為發現必須要用一個不真實的生命期以便能在合理的 k 點數目下來使用進行計算。

矩陣元素的計算

需要描述 Eq.14 中所表示的電子躍遷的矩陣元素為 $\langle \psi_k^c | r | \psi_k^v \rangle$ ，它通常被表示成 $(1/i\omega m) \langle \psi_k^c | P | \psi_k^v \rangle$ 來允許在倒置空間中直接計算。然而這跟局域位勢的使用有關(Read and Needs, 1991)，標準上 CASTEP 是使用非局域位勢。修正過的矩陣元素是

$$\text{Eq. 15} \quad \langle \psi_k^c | r | \psi_k^v \rangle = \frac{1}{i\omega m} \langle \psi_k^c | P | \psi_k^v \rangle + \frac{1}{\hbar\omega} \langle \psi_k^c | (|V_{nl}|, r) | \psi_k^v \rangle$$

偏極化

對於不具有完整立方對稱的材料而言，光學性質會呈現某些異向性。這可以經由考慮電磁場的偏振而把異向性加在計算中。如同前面所提單位向量 u 定義了電場的偏極方向。當求取介電常數時會有三種選擇。

偏極的

需要定義光由法線方向入射晶體的電場向量方向。

未偏極的

這會選取我們所提供的向量為對晶體法線入射光的傳播方向，電場向量則在垂直於這個方向上的平面被平均。

多晶的

並不給定任何方向，電場向量就像完整同向性那樣平均起來。

剪刀算符

如同前面所描述，當使用 Kohn-Sham 本徵值時，發現導帶與價帶的相對位置是有誤差的。在修正這現象的企圖上，我們允許一個導帶的全體平移，這有一個特定的名稱叫剪刀算符。

方法的限制

局域場效應

這裡所用到的近似等級並未考慮任何局域場的效應，它(局域場)是基於系統中一個特定位置所感受到的電場會被系統本身的偏極化所遮蔽的事實。所以局域場跟外加場是不一樣的(例如，光子電場)。這可能會對計算出來的光譜有重大的影響(看 bulk Silicon below 中的例子)，但是到目前為止對於一般性系統的計算這是非常昂貴到不可能計算。

準粒子與 DFT 能隙

爲了要計算任何的光譜性質，我們被迫要把 Kohn-Sham 本徵值跟準粒子能量看成是相同的，雖然兩者之間並沒有公式的關聯，準粒子的薛汀格類方程式跟 Kohn-Sham 方程式之間的相似性讓我們可以把它們看成是一樣的。對半導體而言，有人以計算(比較 GW 和 LDA 能帶)，計算上證明了 Kohn-Sham 本徵值跟真實激發能之間絕大的差異可已經由一個全體固定的平移，即導帶相對於價帶固定向上的相對平移來描述，這是導因當一個系統在激發過程中從 N 個電子變到 $N + 1$ 個電子時，交換相干能有一個不連續(Goodby 1992)。在某些系統中，這一個平移可能會在布里淵區內有一個相當的色散，則我們在此用的剪刀算符(scissor operator)就會不完備。

激子效應

激子效應與不純在局場效應有關，在這個公示裡頭並未被處理，而眾所周知，這格效應在離子晶體理事特別重要的。

自旋偏極化系統

自旋偏極化系統的光譜產生到目前為止並未被實做，這將不能計算磁性的光譜。

其他

GGA 的非局域性本質在計算矩陣元素時並未被考慮進去，大多認為對計算出的頻普性應試很小的。當然，聲子跟他們的光學效應也被忽略了。最後，在光學躍遷的矩陣元裡頭，有一個內在得誤差是基於使用了 pseudo-wavfun 的事實(他們跟真實的波函數在核心的區域是不一樣的)，導致了些許的數值誤差，然而選擇率並不會被改變。

注意：光學性質的計算還不能夠使用超軟 pseudopotential。

CASTEP 方法論

這一節給出關於設定 CASTEP 計算需要考慮到的最重要的參數的一些一般性引導。

K 點取樣

適當的選擇 *k* 點對於達成精確度與效率的平衡是很重要的。預設的 Monkhorst-Pack 點是在給絕緣體的 0.1E-1 到給金屬的 0.05E-1 之間，這是因為金屬系統需要更好的取樣。如此通常就能產生足夠的點數例如傳統矽晶胞所需的 2X2X2。你應該檢查增加一個到建議出來的奇數值 Monkhorst-Pack 參數是否能更為有利。這個取代在立方與六角晶胞內會自動進行，但對於其它有對稱的點如 2X2X3 參數點，它就跟 2X2X4 點是一樣多的。我們必須推薦用 *k* 點取樣的增加來減低有限基底集的修正並促使在一個固定能量下晶體鬆弛更加精確。

FFT 格子維度

這些參數是自所給的截止能量自動的被衍生出來的，當使用梯度修正的交換相干泛函(GGA 或 GGS)時此值要稍微多一點。

此外，對於晶胞最佳化的計算要留有一個安全性的額度，因為對原來晶胞足夠的 FFT 格子可能對最後的晶胞來說會太小。因此，如果晶胞向量會在最佳化計算中改變的很大則大約 10%的格子大小增加是值得建議的。再者，如果 ultrasoft 位勢被使用則 CASTEP 介面會自動增加建議的格子值：這是爲了要精確重現附加電荷所需要的。

電子極小化工具

CASTEP 提供了使用密度混合方法或是總能極小化方法(有 band by band ,BB 或是 all band ,AB 兩種,雖然 BB 在使用了 ultrasoft 位勢之後就不支援了)的選擇。

預設的方法為密度混合方案,在此方案中電子本徵值的和在固定位勢之下被極小化而不是將總能以自洽方式極小化。在步驟的最後新的電荷密度就會與初始的電荷密度來混合以重複疊代直到收斂為止。這個做法也有好幾種選擇:線性混合、Kerker 混合與普雷混合,以上方法越有威力的放在越後面。要將本徵值之合來做最小化既可以使用共扼梯度方法也可以使用殘餘極小化方法(使用 DIIS 殘餘極小化方法)(請注意,在 ultrasoft 位勢中只有 CG-based 方法是有效的)。在牽涉到自旋偏極化計算的時候,稍微更加繁複一點分開獨立的自旋密度混合方法有被發展出來。

密度混合方法對於中等大小的絕緣體系統甚至都還提供 3 倍快的加速。密度混合方式主要的優勢是當處在金屬系統時可在相當少的次數很可靠的收斂。

對於 BB 跟 AB 方法兩者,使用預先調節式的共軛梯度方法在波函數平波展開系數空間中把總能極小化。

BB 極小器會每一次更新一個電子能帶,因此進行很多次的正交化動作來維持所有波函數的歸一跟正交性。

基於在正交化過程中所省下的時間,AB 極小器一次更新所有能帶並且通常是 2~3 倍快。然而,AB 極小器所需的記憶體很多,通常至少是 BB 極小器的 2 倍。

實空間與倒置空間的膺勢

絕大部份 CASTEP 所使用的膺勢是非局域化的。這意味著,爲了要模擬全電子原子的散射性質,我們必須要在每個角動量通道裡採用不同的散射位勢。然而這些位勢只在原子核心區域之內有所不同,這讓實空間的表示方法成爲可能。

預設值是選擇在倒置空間中使用膺勢,也就是說在倒置空間中進行對 $V\Psi$ 操作的加總。這對於以平面波基底系數來表達的波函數是一種自然的作法。然而,對於大的晶胞 Hamiltonian 的 $V\Psi$ 項的實空間計算會變得大大的比在倒置空間中求值更快。的確,膺勢的非局域部份只有在核心內的區域才不是零,並且在大的晶胞(遠比各個單一原子核心區域還要大的晶胞)中就因此幾乎到處都是零。因此,在實空間求值 $V\Psi$ 的積並且使用 Fourier 轉換來獲得在倒置空間的值就變遷更爲有效率。

把膺勢轉到實空間是由 CASTEP 介面來進行的，這是輸入檔案產生過程的一部份。轉換過程的輸出是存到像 prefix.cst 這樣的檔。通常檢查 opti 參數的大小(它是印在文字視窗)就足以對轉換的性質產生信心。額外的品質測試可以藉由檢視 ω 誤差函數來達成，此值應該要小(對於所有波向量 q 的值而言要小於 $1e-3$)。

實空間位勢的使用會增加 CASTEP 對記憶體的需求，通常會是 20-40%。微調轉換的過程可以減低記憶體的負荷。這需要在 Real Space Potentials 面板中改變核心半徑成為更小的數值來達到。

目前尚未有 ultrasoft 膺勢的實空間選項(3.9 版後以經有此選項)。

幾何形狀最佳化

新的 BFGS 極小器的主要優勢是能夠進行晶胞最佳化，包含了在固定的外加應力下最佳化。為了讓極小器達到最好的效能，正確的設定就變的非常重要。

首先，如果需要晶胞最佳化則強烈建議使用基底集修正項。它的計算相對於它提供的好處並不會太貴(自洽電子極小化第一個疊代的 10~30%)。此外，預設的收斂性判斷標準是合理且相容的，也就是說它們大致上會同時滿足。如果探討問題中的物質的快才彈性係數比較大則可以把均方根應力的容忍度由 0.1Gpa 增加到更高的值。的確，這個判斷標準實際上應該要相對於材料的彈性係數寫下來才對；因此，預設值所選的絕對數值 0.1Gpa 是有些任意的。

如果基底集修正沒有使用或者是截止能量太低以至於修正並不精確，則晶胞最佳化可能會遇到一些問題。如果發生這個現象，最佳化運算就可能會停止並且給初一個訊息說明能量已經收斂但是應力還不是零。這反應了因為沒有修正項亦或是太小的截止能量所造成的不完整修正所導致的能量與應力之間的不一致性。極小器試圖找出能量極小值而非應力為零之處，這是因為前者在此一情況下是更有意義的。

另一個陷阱(pitfall)是當初始幾何形狀非常不同於最終的幾何形狀之下使用晶胞極小器。有限基底集修正的確是會跟晶胞參數有關，但這樣的相依性卻沒有被極小氣考量在內。此外，當晶胞幾何形狀改變時，相當的截止能量也改變(平面波的數目倒是固定不變的)。如果這個改變使用了在距離很遠的點所求出來的有限基底集修正 $E_{tot}(ln E_{cut})$ 的函數，則結果是不會精確的。你應該要比較開始跟最後的幾何形狀並且如果兩者差異很大則應該要進行一個從最後組態重新開始的全新計算。最後組態可以藉由在 CASTEP 使用者分析介面載入適當的輸出檔而取得。

金屬系統

從技術的觀點來看，金屬與絕緣體主要的不同是在於布里淵區的不同 k 點之間佔據的能帶數目並不一樣。通常使用價電子總數的一半來計算絕緣體佔據的能帶數目，但這個作法並不適用於金屬。部份佔據態被用來消除當進行 SCF 極小化計算的時候能帶與 Fermi 面有交錯現象所造成的總能的不連續的改變。

在 CASTEP 中大體的策略如下。能帶的數目必須稍微設的比在絕緣體中所需要的情況還多一點---預設值是多加 4 個點，但如果收斂很慢就可能要加更多。以假設每個能階高斯狀的彌散來引入虛構的電子溫度。佔據態數目是從 Fermi 能階之下的高斯分布總面積的比例來得出。因此一個很深的價帶它的佔據態數是 1，一個恰好位於 Fermi 面的態的佔據態數是 0.5，一個遠高於 Fermi 能量的態則是空的。所採用的彌散寬度在 CASTEP 運行過程中是經過週期性的減半。後者的程序對 BB(或 AB)極小器的穩定運作是比較重要的，在這樣的狀況下我們建議用大概 2eV 的高初始值作為彌散。密度混合的做法則對於彌散值比較不敏感，用 0.4eV 做開始就已經足夠，因此它會省下相當多的計算時間。

當我們要研究的材料是選擇為金屬的時候，從 CASTEP SCF 選項的控制面板中會看到 Metal-Preferences 控制面板，初始跟結束的寬度與減半的頻率是在此控制的。

因為現在包含了一個人為電子熵的貢獻，所以 CASTEP 金屬計算的總能就必須被修正。因為存在著一個總能與彌散寬度 s 之間相依性的封閉解析形式，故此一修正是可能的。原則上，我們必須計算 $E_{tot}(S \rightarrow 0)$ 來獲得有物理意義的能量。在過去，為了計算收斂的能量， s 值有用到 0.01eV 那麼低。前面所描述的總能修正允許你使用一個高很多的彌散寬度(高到 1eV)並且還能夠獲得收斂的結果。它的好處是增加計算的穩定度，因為那樣的情況下偶有 Fermi 能階的跨越並不產生不穩定性。然而原子受力或晶胞應力相類似的修正卻沒有這樣簡單的表示法。

也就因為如此，金屬的幾何形狀最佳化一定要非常小心來進行。你必須用比單點能量來計算時還要更小的彌散值。這樣計算出的力會更精確，但也冒著不穩定的危險，因為改變了原子的幾何關係，很可能會造成能帶的順序改變及某些 Fermi 面的跨越。金屬系統的晶胞最佳化問題很多，這是因為應力張量可能會被從近乎是空的導帶的非物理的貢獻所影響到。總能大概是計算金屬系統時所能夠得到最可靠的量。

2. 含 DETA-CS₂ 環氧樹脂之製備

取 100 g 環氧樹脂(ew=188)以 350ml 的四氫夫喃溶解之，將第 1.部份之 DETA-CS₂ 單體溶液緩慢得加入上述的環氧樹脂 THF 溶液，此一步驟為環氧樹脂之鏈延長反應。其反應式如(圖 5)所示，持續反應 30 小時。

反應結束即有分層之現象，下層即為本實驗產物—螯合性環氧樹脂。

3.chelating powder 之製備

以大量的蒸餾水為共溶劑(co-solvent)，將已含 DETA-CS₂ 之環氧樹脂加入水中，同時強力攪拌之，此時含 DETA-CS₂ 之環氧樹脂即可析出，過濾並以 50°C 之烘箱烘乾，最後以研鉢研磨成粉狀。

(二)不同 p H 值溶液之製備

1. p H=1

取 1000c.c.之去離子水，滴入稀鹽酸降低至 pH=1，用 pH-meter 測量之

2. p H=3

取 1000c.c.之去離子水，滴入稀醋酸降低至 pH=3，用 pH-meter 測量之

CASTEP 使用者介面

CASTEP 可以從 Cerius2 的程式中的選單 Quantum2 的疊卡中被呼叫出來。

一個典型的 CASTEP 工作含有三個階段：

1. 工作的建立——準備模型和詳細說明要計算的工作。
2. 執行和控制工作——指定這機器上你想要做的工作和開始這工作。這輸入檔案可以被 Cerius2 產生然後傳到 CASTEP 來執行。這些工作是能被監視和停止，而且在使用 CASTEP 模組的工作控制的工具中，必要的檔案可以被雙向轉移檔案從遠端的系統。
3. 研究輸出——分析大量從 CASTEP 跑出來的數值的輸出資料。

建立 CASTEP 工作

建立一套 CASTEP 工作程序包含了產生一些輸入資料檔，這些檔案定義了感興趣的系統以及你想在此系統上執行的計算類型(參見第 40 頁上的" CASTEP 輸入和輸出的資料檔")。CASTEP 組件相當地簡化了工作的規格明細和設定因為它會幫你產生適當的輸入檔案。

藉由 Cerius2 Visualizer 工具和應用程式，你可以載入、編輯和重新細調你想執行計算的模型。裏面有選項來定義在模型上在你要 CASTEP 執行的計算型態(如工作、近似方法和要使用的基底)，這些都是透過界面上的按鈕、自動選單、對話方塊等，你可以在 CASTEP 模組控制台找到這些操作都依它們的功能分類好。從現有的模型和這些操控的設定，CASTEP 模組會幫助必須的輸入資料檔，同時定義了系統和你想要執行的計算。

對於完整的程序和對設立一個 CASTEP 工作的必要操控，請看第 41 頁的"建立起和執行 CASTEP 工作"。

執行和操控 CASTEP 工作

當你已經對你的模型滿意了且計算的選項也正確的定義好了，你已經可以執行你的工作了。這時 CASTEP 產生並儲存輸入檔案(在使用者定義檔案名稱)，以

便將它們給 CASTEP 應用程式來執行。你也可以重執行之前被某些理由所停止的工作（）或從頭開始，只要把之前所儲存的輸入檔案給 CASTEP。

CASTEP 能夠執行方式可以用互動式、丟背景或使用 NQS (Network Queueing System) 在本端機器或遠端機器上執行。多重的工作可在同一個或不同的機器上開始；丟背景和 NQS 的工作可獨立進行。對更多關於處理進行模式的資訊，請看 " 建立並執行 CASTEP 工作 "。

關於處理進行和執行一個 CASTEP 工作所需的控制之完整的描述，請看 " QMW 工作執行和操控 "。

工作操控

丟背景或在 NQS 的 CASTEP 工作可長達好幾天，當完成時將自己結束。CASTEP 模組提供工作操控的設計，讓你能容易地監控工作的程序和傳送需要的資料檔案往返於遠端機器間。對於 CASTEP 模組的工作操控設備的描述，請看 56 頁的 " 操控 CASTEP 工作 "。

研讀 CASTEP 輸出

如果 CASTEP 成功地結了，其執行的結果將被用與輸入檔相同的檔名寫在輸出檔中 (請見第 40 頁 " CASTEP 輸入和輸出資料檔")。CASTEP 模組分析工具使你能從這些檔案複雜的資料中，得到更容易使用的資訊。舉例來說，你可以畫出能帶結構和電子的態密度，計算和顯示出電荷密度等高面或切面，和從動態的輸出產生軌跡檔案。對於更多關於的 CASTEP 模組分析工具細節，請看第 58 頁 " 研讀 CASTEP 輸出"。

CASTEP 輸入和輸出的資料檔

CASTEP 使用者界面和 CASTEP 之間的溝通是藉由些多輸入和輸出的資料檔案。這些檔案共享相同的使用者自訂名稱，其綱要如下：

資料檔名稱	目的
輸入檔：	
<i>run_name.rundat</i>	執行時的參數
<i>run_name.param</i>	矩陣大小要求的參數

<i>run_name</i> .geom	在 CASTEP 形式下你分子系統的結構描述
<i>run_name</i> .recpot	倒空間位能
<i>run_name</i> .realpot	實空間位能 (如果實空間選項有被選擇)
<i>run_name</i> .symm	對稱性資料 (如果對稱性高於 P ₁)
<i>run_name</i> .ewdata	自動地產生修正檔 (對所有皆一樣)
<i>run_name</i> .optim	對幾何結構最佳化和初始 Hessian matrix 的限制條件 (只會在結構最佳化控制台上，當 BFGS 選項有被選擇時才會被產生)
輸出檔：	
<i>run_name</i> .gm*	結構／電子能帶資料 (以二進位資訊儲存)
<i>run_name</i> .charge*	電荷密度資料 (以二進位資訊儲存)
<i>run_name</i> .wavfun*	波函數 (以二進位資訊儲存)
<i>run_name</i> .occnum*	能帶填充數 (對金屬計算)
<i>run_name</i> .bands	電子能帶 (如果計算)
<i>run_name</i> .coord	從分子動力學或幾何結構最佳化得到的座標
<i>run_name</i> .veloc	從分子動力學計算得到的速度
<i>run_name</i> .temper	從分子動力學計算得到的溫度
<i>run_name</i> .hamilt	從分子動力學計算得到的運動常數
<i>run_name</i> .cst	CASTEP 的結果記錄檔
<i>run_name</i> .optim_out	像 <i>run_name</i> .optim 但這是最後的 Hessian matrix
<i>run_name</i> .cell	晶格常數和壓力張量
<i>run_name</i> .force	從分子動力學和幾何結構最佳化計算得到的力
* 輸出資料檔須重起動 CASTEP 工作，所有一般定義工作的輸入檔也是需要的。 詳細請看第 53 頁 “重新起動之前的工作”	

建立和執行一個 CASTEP 工作

在使用 CASTEP 模組，建立和執行一個 CASTEP 工作是一件相當直接的事，主要是從 Run CASTEP 控制台上進行。爲了簡化整個過程到最簡單的形式，你所要做的只是準備好你所要研究的分子系統，調整 CASTEP 選項定義出所要執行的計算，然後確立這些工作要在哪些機器上執行。

要執行大部分的 basic single-point energy 計算，使用預設的方法、基底設定和其它的選項且你的機器上執行，你只需要準備好你的模型以及按下 RUN 按鈕就行了。CASTEP 模組使用的設定會適合你所選的選項來創作出合適的輸入檔案以及將這些檔案給 CASTEP 應用程式來執行。要執行更多使用不同方法、基底設定等等的複雜計算，你只需到這些設定的控制台去設定就行了。

準備所要研究的分子系統

週期性系統

對於週期性系統你只需要在現在的模型視窗空間中載入或自己描繪和建構你的模型(使用在 BUILDER 1 下的 CRYSTAL BUILDER 卡)。

非週期性系統

如果你想要研究非週期性系統 (包含缺陷、表面和分子)，你需要使用超晶格近似技術 (supercell approximation techniques)。爲此，建構一個大型單位晶格包含了問題中的分子組態並使之週期性地延展到整個空間。透過研究越來越大的單位晶格系統的性質，你能夠評估週期性所引起的重要性然後有系統地濾出這個重要性是什麼。

定義工作類型、近似方法和使用的基底

定義一個 CASTEP 執行工作特性最基礎的部分就是工作類型 (就是主要的計算目的)、近似方法和此工作上要使用的基底。這些基本要素的簡單選擇以及相關的選項，可以在 Run CASTEP 控制台上完成。

工作類型

工作類型定義你的結構要在 CASTEP 計算裡的型態和主要計算目的。提供有很廣泛種類的工作類型，其中有些可以組合在一起。一些主要工作類型的目的有：

- Single-point energy calculation.
- Geometry optimization.
- Molecular dynamics.

對於 Single-point energy calculation 沒有額外的選項提供。對於 optimization 或 dynamics 的相關選項可按下 More... 按鈕，它是在 Run CASTEP 控制台，Tasks 下拉選單的旁邊。

近似方法

下面可以被用來描述在密度泛函理論下的交互相干作用。總共有：

- **LDA** -- Local density approximation (Perdew-Zunger parametrization).
- **GGA** -- Gradient-corrected LDA (Perdew-Wang 1991, generalized gradient approximation).
- **LSDA** -- Local Spin Density Approximation (Perdew-Zunger parametrization).
- **GGG** -- Gradient-corrected LSDA (Perdew-Wang 1991).

使用的基底

Bloch 理論闡明了對在每一個 k 點的電子波函數可以用不連續的平面波基底來展開。原則上需要一個無限的平面波基底才能展開電子波函數。然而對於動能小的平面波係數通常比那些動能大的還重要。因此，平面波基底可以被截斷，只含有那些動能少於指定的截止能量下的平面波。

你可以從三種設定波函數平面波展開，選擇 Basis Set 下拉選單。這設定為 **COARSE**, **MEDIUM**, **FINE** 和 **PRECISE**.

指定截止能量數值將被這些設定定義，這些是依照使用在下在模型下的膺勢收斂性質。每一個膺勢檔案有 CASTEP 提供的三種建議的截止能量，相關於 **COARSE**, **MEDIUM** 和 **FINE** 設定 (**PRECISE** 是定義成 $1.1 * \text{FINE}$). 這些數值是從對單原子或雙原子系統收斂性測試而來的，而且它們也粗略地與總能收斂有關，依續為 2, 0.3 and 0.1 eV/atom。

當使用 ultrasoft potentials，一般來說將平面波截止能量減少，使之低於軟體對 **COARSE** 的設定值是不明智的。這或許會導致對增加電荷不足的描述。在某些情況下，這可能會在實空間中顯示出它自己是負的電荷密度以及導致不精確，如

在幾何結構最佳化。特別是低的截止能量值可能會造成對電荷增加不精確的表述，這將會反應在總能表示成爲截止能量的函數的非單調性質。相較於在 **FINE** 等級收斂的數值，一些位能或許會對於數值小的截止能量給出較低的總能，特別是在分子系統。然而，所有的位能都被在 **FINE** 或 **PRECISE** 精確度等級，對至少兩種固體例子做測試，所有的測試情況給出晶格常數與實驗值 2% 的差異，且在大部分的例子事實上精確度都在 1%。換言之 **COARSE** 不是一個安全的選擇，應盡量避免除非是非常粗糙的計算。

你也可以按下 **More...** 按鈕來指定合適的數值，給平面波基底截止能量和指定 fast Fourier transform (FFT) 格子點維度，它是在 **Basis Set** 下拉選單旁邊，CASTEP Basis Set 控制台上。改變截止能量會造成重新計算 FFT 格子點。我們不建議讓 FFT 格子點維度小於界面所建議值。

其它的計算選項

很多其它的參數和選項，在你執行 CASTEP 工作時，會影響到計算的製作，這些都可在 CASTEP 模組下設定。這些選項的操控都被依照它們的功能分好，從 Run CASTEP 控制台上裡的其它控制台可以找到它們。

膺勢

對於每一個原素的膺勢最初可從提供的位能檔案中載入。位能檔案之名稱相對應於原素的化學符號，如銀 Ag_00.usp 或 Ag_00.recpot。不同的檔案字尾指向不同的膺勢種類 (請看 CASTE 理論 章節)。CASTEP 在工作開始前，結合了所有必須的膺勢成爲單一個 recpot 的檔案。請注意對於膺勢非局域化部分的實空間表象，需要一個額外的 realpot 檔案，在開始前執行前也都會被 CASTEP 所產生。

膺勢的預設值是 ultrasoft (.usp 的延申)。它們只需要相當低的截止能量而且保證好的 transferability,也就是相同的位勢被不同化學環境的離子核心，正確地重現價電子散射。第二好的選擇是 .recpot 的位勢，它是標準的可分離的 KleinamnBylander 形式的 norm-conserving 的膺勢，對於第一列元素 (碳，氮，氧等) 和過渡金屬都會依照基底平面波的數目來達到最佳化的收斂狀況。

膺勢的觀念允許只考慮價電子的計算來簡化複雜度。然而這個近似的不利在於這樣的膺勢變成 nonlocal (這是和角動量有關的)。對於大的系統，位勢作用在波函數的計算可以變成一個重要效果的瓶頸，這可以藉由使用實空間的 nonlocal 位勢來克服，會比倒置空間來得好。CASTEP 模組加了一個讓倒置空間的實空間之間轉換的功能。

你可以看到在模型位勢變成元素來使用，從檔案載入想要的位勢再選擇膺勢的 nonlocal 部分在倒置空間或實空間的表象，可以點選在 Run CASTEP 面板中的 Pseudopotentials... 鈕來打開 CASTEP Potential 控制面板。

電子極小化的工具

關於電子極小化技術的設定可以在 CASTEP SCF Options 的板面中找到，這個預設的技術是密度混合搭配共軛梯度法（CG）來找本徵極小值。注意當要使用密度混合的方法時，這個 SCF 的能量不再是單調的遞減來找最後 SCF 的收斂能量，而是未收斂的能量也可以有比最後收斂能量更低的值，這個行為是由於在密度混合的理論中，Harris 的能量泛函的使用更多於 Kohn-Sham 泛函。Harris 的泛函並不像 Kohn-Sham 的泛函，因為 Harris 泛函不需要在 SCF 的解中找極小值。

密度混合技術是被一堆在 CASTEP Density Mixing Options 的面板上的參數所控制，可以從 CASTEP SCF Options 的面板登入。這個對應到.rundat 檔中六個入口。大部分的額外參數是來決定如何從之前的輸入、輸出密度被計算後，到下次迭代計算的輸入密度。這些參數的預設值通常是適用於系統，對於一些複雜的系統（包括一些極化系統）或是系統中包含了一些“困難”的原子類，這或許可能要稍微修改（通常是縮減）密度混合的振幅。其他參數可能不須從它們的預設值做任何改變。

除此之外，定義密度如何混合的參數，這裡還有另一個演算法的選擇就是最佳化其波函數。對預設的共軛梯度法的演算法而言，這個演算法更具健全。RMM-DIIS 可許也可以選擇，它在許多的例子中都會使計算加速（大約是 30%），因為它只需要較少的波函數正交歸一。但要注意使用 RMM_DIIS 的方法時，因為它並不保證會收斂到一組最低的本徵值。

對於絕緣體是一個特別的問題。基於這個理由，當我們選擇了 RMM-DIIS 的方法時，在轉換到 RMM-DIIS 之前共軛梯度迭代有一個數目會被執行，這個值（預設值是 3）是在.rundat 檔中的 RM_DELAY 參數中。一般來說我們建議使用 CG 的演算法，特別是絕緣體。然而你們或許希望經驗過 RMM-DIIS 方法的使用。但要注意的是若是使用 RMM-DIIS 的方法時，則 ultrasoft 膺勢還未能夠使用。

對於 norm-conserving 位勢，密度混合的電子找極小化的方法是可以由 band-by-band 和 all-bands 的方法來提供，對於使用 ultrasoft 膺勢的系統，在使用電子極小化的工具便有一些限制。而且對於絕緣體只能夠用 all-bands 來執行。

密度混合的方法對於金屬或絕緣體都可以使用，這些限制應該不是問題，因為密度混合是較好的方法。

K 點

隨著週期性超晶胞的使用，CASTEP 只考慮在布里淵區的電子態(Chadi et al. 1973 ; Joannopoulos and Cohen 1973 ; Monkhorst and Pack 1976 ; Evarestov and Smirnov 1983)。總能的計算及密度泛函理論所使用的電荷密度分別在倒置空間中積分(在布里淵區上)。CASTEP 在有限 K 點中使用數值加總的方法來近似這些積分。

CASTEP 使用一個特殊的 K 點來達到選擇最理想的點群，並從使用的點數中達到最大可能的準確性。在 CASTEP 中特殊點產生器的主要方法是 Monkhorst and Pack 方法，它可以在倒置空間中產生一個均勻的 K 點網孔。這個陳述的特性可以用在網孔中增加 K 點的密度來證實。典型的非金屬系統中要求一個比金屬系統中還少量的點，這是因為對於非金屬而言，電子的特性在布里淵區中非常的不明顯。K 點的座標也能夠被能帶結構圖藉由方位方法所計算出來或是用手工的詳細指明出來。

對於 K 點的控制管理的詳細說明在 CASTEP k-point 控制面板中可以找到，並在 Run CASTEP 控制面板中點選 K-Points...選單可以將它讀取出來。

對於很多元素來說，更甚於一個位勢所供給的。在這些例子中，你能夠在此檔查看本文的註解，來確立它們在應用上建議的用法。

Output 跟 SCF 選項

Output 選項

CASTEP 輸出選項管理輸出的型式，不論重覆備份跟輸出，時間資料及應力張量的計算全都可以在 CASTEP Output 控制面板中設定。並在 Run CASTEP 控制面板中點選 Output Options...選單可以將它讀取出來。

SCF 選項

在使用電子結構計算其間，CASTEP 自洽場(SCF)參數管理的使用可以由 CASTEP SCF 控制面板中設定，並在 Run CASTEP 控制面板中點選 SCF Options...選單可以將它讀取出來。

請注意，不管材料被預測為金屬或是絕緣體，使用 SCF 來說明是必須的。

光學性質

產生光譜

光學量的計算涉及到：

- 進行單點能量的計算對於自洽電荷密度的估計，這允許我們建構一個固定住的漢米爾頓（Hamiltonian）量。
- 對於固定住的漢米爾頓量，找其 Kohn-Sham 的本徵值相當多的 k 點及很多的未佔據態。對於佔據態及未佔據態之間的移轉其矩陣元素可以在這時候來估計。
- 對於一個給定的 smearing（為幫助積分），剪刀算符（為了修正這個能隙的錯誤）和極化率，我們從方程式 14 中求 $\epsilon(\omega)$ 的值。
- 使用以上的介電常數，所需要的光學性質就可以被輸出。

調整參數的效果

能帶的數目

從圖一很明顯可看出隨著更多的導帶數目的加入 $\epsilon_2(\omega)$ 快速的收斂，這個例子的預設值顯示了十二個能帶，對應於圖一中的 4 + 8 個能帶曲線。因為選擇律的關係，一個接一個的能帶其貢獻會呈不連續的變化。（能帶的數目是在 CASTEP 光譜控制面板加以給定的）

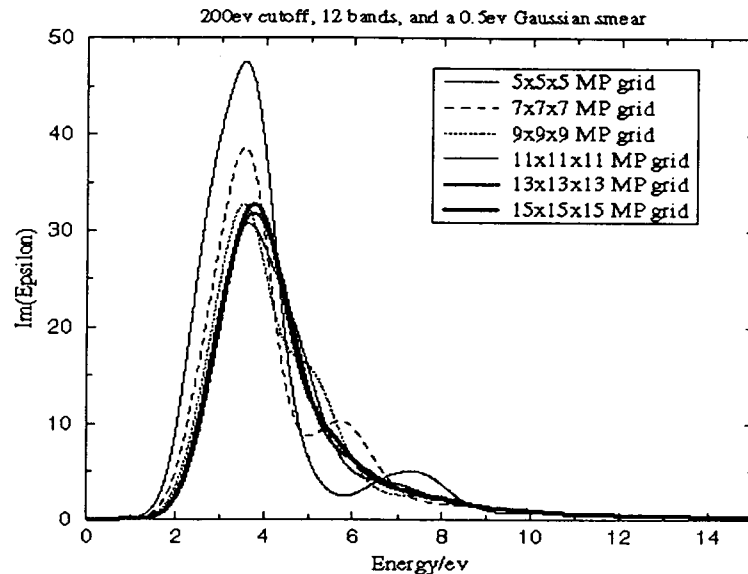


Figure 4 | Silicon 2 atom unit cell.

Convergence with number of K-points in BZ integration.

精準度和精確度的問題

變化參數對收斂的程度的影響在計算光學性質達成後就已經被描述了，然而在心中要有著全收斂（那是得花相當可怕的計算代價）不再是一個近似了！實驗資料總是在某個誤差的精確度內而本身理論（看“方法的限制”）在精準度也是被限制住的。

輸出特性的選擇

我們關心所有的光學性質，不外乎是複數介電常數或複數折射率。

藉由預設值，在計算介電常數時是會輸出吸收率 $\eta(\omega)$ 和反射率 $R(\omega)$ 之係數。接著之後，此計算不必再重覆（對於已經被固定住的剪刀算符，smearing 和入射幾何條件）而且光學性質也會畫出來。

幾何形狀限制

幾何形狀的限制允許你指定那顆原子和單位晶胞參數要被固定住，且可以允許在 CASTEP 做找能量極小計算時做移動。在原子限制和晶胞的控制面板上（藉由點

3. pH=5

取 1000c.c.之去離子水，滴入稀醋酸降低至 pH=5，用 pH-meter 測量之

4. pH=7

取 1000c.c.之去離子水，用 pH-meter 測量之，實際值約為 pH=6.5

5. pH=9

取 1000c.c.之去離子水，滴入氨水升高至 pH=9，用 pH-meter 測量之

(三)不同金屬離子溶液及其標準液之配製

1.金屬離子溶液之配製

精秤不同金屬化合物 CuCl_2 、 CdCl_2 及 PbCl_2 ，以不同之 pH 溶液配成約 100ppm 之金屬離子溶液備用。

2.金屬離子標準液之配製

以市售 1000ppm 標準液，稀釋成 20ppm、10ppm、5ppm、1ppm 四種不同濃度之溶液，做為原子吸收光譜 (AA) 之標準濃度，以利做測量時之偵測檢量線

選 CASTEP 選單卡中的 Geometry 來登入，從拉桿中再選擇原子限制或晶胞限制）允許你來指定你想要的模型限制。

原子的限制

一組控制的選項是允許你將全部或選取的原子固定住位置或讓你來移動。這個面板也可以允許對於原子的約制，你根據它們的可移動性提供一個快速的視覺檢查的設定，就是把原子上顏色。

晶胞的限制

一組檢查的盒子允許你來約制或變化每個單位晶胞的長度(a, b, c)和角度(α, β, γ)。除此之外，一組場允許你指定對座標軸 x, y, z 的外在應力。

晶格最佳化需要一個總的精準度計算，因此藉由找出一個具有指定外勢及最小能量的態，則在應力和能量之間不一致可以避免到最小。強烈建議當你要做晶格最佳化時轉換到基底修正(看 CASTEP 基底控制面板的 help 內容)，儘管如此 CASTEP 可能會秀出警告有關應力和能量的不一致的訊息而終止你的工作。假如發生這樣的情況載入最後跑完要分析的結構，再次設定和之前的參數（基底， k 點等）再重新執行一個工作。

執行工作

當你已經定義你的模型之後再指定這個你要的計算特性如工作性質，方法，基底和其他的選項，當有已經確定要執行的 CASTEP 工作。然而在執行工作之前，你也許會想要設定一些選項來執行它。

資料檔的入口主題

在執行工作之前，你可以使用 Title 的對話框來輸入主題訊息其中包括 CASTEP 輸入和輸出檔。

輸入及輸出檔的命名

CASTEP 輸入或輸出檔的產生可以藉由 Cerius2 可以有不同的檔案延申。你可以指定輸入和輸出檔的字首名稱，只要在 CASTEP 的控制面板中 Run 的 File Prefix 的對話框中加入。二選一地，可以選擇已經存在的一個檔案做為檔案的字首名稱，使用 CASTEP 的 Input File 的控制面板（從 File Prefix 旁 File...的按鈕登入）

前一個工作的重新執行

某個資料檔案呈現的提供，已經在執行的工作在完成之前被停掉了（不管是因為故意的或是系統錯誤所造成），可以很容易的重新開始只要指定主檔案名和設定在 CASTEP 面板中的 Run Option 中 Restart Previous Run 的選項，然後按 RUN 鈕（或在 CASTEP Input File 的控制面板中按下 Run Selected CASTEP Input File 的鈕）。

除此之外還需要原來已經定義的輸入檔案及一些主檔名.gm，主檔名.charge，主檔名.wavfun 及主檔名.occnum 等輸出檔。這些輸出檔在 CASTEP 在執行時就已經定期性地被儲存了。從 CASTEP Output 的控制面板中（點選 Run CASTEP 的控制面板中的 Output Options 鈕），可以指定想要工作在執行多久後儲存一次，因此在最大的 iteration 之前的資料會遺失。

把工作背景執行及在遠端的主機上

控制 CASTEP 執行的工作之選項，例如操作模式和主機操控遠端主機，都可以在 CASTEP Job Control 的控制面板中獲得。這些工作可以交互地在背景（就像是在前景）執行或假如您有安裝則可以經由 Network Queueing System 在本地端或遠端執行。

從登入 CASTEP Job Control 的控制面板上還有其他相關的選項，假如你選擇執行一個遠端的工作，你應該要提供一個主機的名稱及在系統上可以執行的 CASTEP 的名字。假如遠端主機不支援從你主機上 rlogin 的操作，你那還必須在 CASTEP Job Control Option 的面板中指定一個正確的使用 ID 及密碼。

Go!

當你都已經正確地設定了要執行的參數，你只要很簡單地按下 Run CASTEP 中 RUN 的鈕即可。或者，你可以選擇創造所需要的輸入檔而且把它們存在硬碟中稍後再執行（在本地端或遠端）只要藉由點選 CASTEP Input File 控制面板上的 Save CASTEP Input Files 即可。

爲了設定和執行 CASTEP 的工作

- 1.在想要進行的 CASTEP 計算之上載入或繪出和建立(假如需要的話在

BIILDERS1 下使用 CRYSTAL MUIilder 疊卡)週期性的模型。

- 2.從 CASTEP 中選擇 RUN 來打開 CASTEP 中的 RUN 控制面板。
- 3.藉由選擇 TASK 面板中的選項來指定要 CASTEP 計算的工作性質。對於 Geometry Optimization 或 Dynamics 的工作，其相關選項可以從 TASK 的跳出選單中旁有一個 More...的按鈕來獲得。
- 4.Method 的跳出選單中來指定 CASTEP 密度泛函理論中交換相干能近似的方法。
- 5.從 Basis Set 的跳出選單中來指定截止能量的平面波基底。或者，要微調這個值其相關參數：
 - a. 點選 Basis Set 的跳出選單旁的 More...鈕來打開 CASTEP Basis Set 的控制面板。
 - b. 為 Kinetic Energy Cutoff 和 FFT Grid 維度指定其適當的值。
- 6.假如預設的膺勢和其相關選項並非是符合要求的：
 - a. 打開 CASTEP potentials 的控制面板中點選 Pseudopotentials...的鈕。
 - b. 檢查適合你模型的位勢，而且假如必須的話，載入你要的位勢或重置 CASTEP 的預設位勢。
- 7.假如預設的 k 點數目是不適當的，可以為你的工作設定特別的 k 點數目：
 - a. 點選 K-Points 的鈕來打開 CASTEP 的 k 點的控制面板。
 - b. 使用這個面板來手動控制，產生出特定的 k 點數目，或設定其他適當的選項。
- 8.假如預設的輸出選項（控制輸出格式，iteration 備份，和輸出及間隔資料和應力張量計算）並非符合要求的話，再次指定：
 - a. 點選 Output Options 鈕來打開 CASTEP Output 控制面板。
 - b. 使用這個面板來設定適當輸出的選項。
- 9.假如預設的 SCF 選項（電子結構計算相關的參數）不符合要求，可以再次指定：
 - a. 點選 SCF 選項來打開 CASTEP SCF Option 的控制面板。
 - b. 使用面板上的選項來設定 SCF 適當的選項。
- 10.使用 Title 的對話框來再檢查(假如有需要的話再編輯)當產生的輸入檔資料和記錄檔（logfile）之後被取代的 title/comment 的內容。
- 11.為了指定執行的形式，主機，和其他控制執行 CASTEP 工作的選項：
 - a. 從 CASTEP 主要選卡中選擇 Job Control 來打開 CASTEP Job Control 的控制面板。

b. 使用 CASTEP Job Control 這個面板來適當地設定工作。

12.使用 File 的對話框來指定檔案的主檔名（或使用 CASTEP Input File 的控制面板從已經存在的檔案選取一個），接著就可以儲存下來稍後再執行或直接點選 RUN 鈕來執行。

13.假如想要在一個有記憶體限制的機器上執行 CASTEP 工作的話：

a. 點選 Option...的鈕來打開 CASTEP Run Options 的控制面板。

b. 在 Memory(Mb)中鍵入可以獲得的記憶體的大小，假如記憶體的大小不夠的話，則要執行的工作便會取消。

14.假如想要在一個多顆 CPU 的機器上來執行 CASTEP 的工作,也許會想要查看目前有多少個工作在執行:

a. 點選 Option...鈕來打開 CASTEP Run Control 的控制面板。

b. 假如 Processor 區中是空的,則 CASTEP 可以使用所有的 CPU 數目，你必須在那個區中鍵入一個數目，假如想要使用較少的 CPU。

注意

對於每個控制面板、指令、跳出選單、按鈕等想要更詳細說明，可以參考 GUI 線上 help，在 Cerius2 的介面把指標放在面板的選項上按右鍵，在螢幕的中間便會出現這個選項的 help 內容，從那個內容中可以找到更多的資訊和使用它，請看 *Cerius² Modeling Environment manual*。

石油暨石化科技產業科技學術合作

八十九年度期末報告

功能性高分子應用技術開發— 子計劃八：高分子固態電解質的開發應用

計劃編號：89-CPC-032-001

執行期間：89 年 07 月 01 日至 90 年 06 月 30 日

委託單位：中國石油股份有限公司

計劃主持人：林雲山

共同主持人：王文竹

執行單位：淡江大學化學系

中華民國 90 年 7 月 1 日

摘要

固態電解質是指在一特定溫度範圍內，以固態性質存在，依靠離子來傳導電流且具有高導電性之物質，可稱之為超離子導體(superionic conductor)或快速離子導體(fast-ion conductors)。以型態來分可以分為三大類：晶型材料(crystalline)、玻璃態材料(glassy)以及高分子材料，高分子材料的離子導電度比晶型及玻璃導體材料低 100-1000 倍，但由於可製程薄膜，增加表面積，降低電阻此類高分子電解質導體材料具有相當優越性。本研究為固態高分子鋰離子導體合成及物性探討，選用 PEO 加入不同量之 LiClO_4 ，並加入不同分子量之可塑化劑，以 IR, SEM, DSC 及導電度，研究其結晶度，結構，型態，成分與導電度等性質。

實驗中所觀察到結果如下：當以 PEO 為高分子主體時，當 LiClO_4 與 PEO 均勻混和後，容易中有白色顆粒出現，當 PEO 分子量增加，此現象即消失，此沉澱物經 IR 測試後為鋰錯合物。當可塑劑分子量增加時，可加大 PEO 分子間距，使樣品成為小顆粒，當 PEO 分子量小時越明顯。經 IR 鑑定後發現，小分子的可塑劑於 $\text{PEO}(\text{MW}=1.0 \times 10^5)$ 中不易與鋰離子形成錯合物，隨著 PEO 分子量加大，分子間互相纏繞影響增加，其影響足以破壞其結晶度時，有助於可塑劑與鋰離子形成錯合物，當可塑劑分子量增加時也有助於鋰錯合物的形成。於 SEM 可以發現隨著 LiClO_4 濃度增加，鋰離子與 PEO 上氧原子作用歷經加使樣品緻密性增加，另外可塑劑分子量的增將將破壞樣品緻密性。於導電度測試部分，所有樣品符合 Arrhenius 關係式 $\sigma = A \exp(-E_a/RT)$ ，高分子電解質材料導電度大約為 10^{-5} Scm^{-1} (達實用標準)，本研究所用高分子主體

PEO 由於本身具良好結晶性，故可加入體積小可塑劑(不參與導電)，減少結晶性將可增加導電度。

關鍵字：固態高分子電解質、PEO-lithium 錯合物、導電性

ABSTRACT

Solid materials that exhibit anomalously high ionic conductivity are referred as fast-ion conductors or solid electrolytes. They are the topic of considerable current research both for applications to fuel cells sensors, electrolytic cells and high-energy-density batteries and because the mechanisms which lead to high ionic mobility in solid are of considerable intrinsic interest. The principles, type, technological applications and scientific applications of solid electrolytes have been reviewed. A more compliant solid electrolyte, such as polymer electrolytes, show better behavior and applicability should enable contact to be maintained at the electrode-electrolyte interfaces in all solid state devices and low operating temperature might be facilitated. A variety type of solid polymer electrolytes has been discussed in detail on their principles and applications. A continuously growing interest in devoted to polymer electrolytes because of their specific advantages, such as plasticity, low cost, and ease of fabrication in the form of their films. The majority of he studies have so far been focus on complexes between poly(ethylene oxide) and lithium salts. A variety of approaches have been taken to develop polymer electrolytes with high conductivities at room temperature and below. Structure design of some kinds of solvent-free polymer-alkali metal salt complexes was reported, such as graft copolymers, com-branched copolymers, block copolymers, and random polymers. An alternative approach is that of incorporating so-called 'plasticizer' molecules in a long-chain polymer host. Typical plasticizer that have been used include the variety of polar organic

solvents familiar as solvents for non-aqueous electrochemistry, such as propylene carbonate and related solvents.

Poly(ethylene oxide) with an average molecular weight 100000 was obtained from Aldrich. Reagent grade lithium perchlorate (Merk) was dry with P_2O_5 in desiccators under vacuum. Acetonitrile was dried by distillation from calcium hydrate under N_2 atmosphere. The PEO- $LiClO_4$ Complexes, with different mole ratio of polymer repeat unit to salt (12:1, 18:1 and 36:1), was prepared from stoichiometric quantities of the polymer and salt in anhydrous acetonitrile. Thin films were cast on Teflon coated glass plates, and water or traces of solvent were removed under vacuum (10^{-3} torr) at room temperature for more than 24 hours. Another series of PEO-lithium salt complexes were prepared in the same process but with diglyme plasticizer added into the mixture solution.

The characteristics of solid polymer electrolyte, formed by complexes of poly(ethylene oxide) PEO and lithium perchlorate $LiClO_4$ is presented, based on infrared spectroscopic studies, cation-dependent vibrational bands indicate that significant cation-oxygen atom interactions occurs and suggest that polyether chain may warp around the lithium cations. Spectroscopic studies indicated extensive contact on pairing occurs in some PEO-lithium salt complexes. Strong cation-anion interactions are expected to reduce cation mobility in polyether salt solid electrolytes. Morphology of PEO- $LiClO_4$ solid polymer electrolyte was examined by scanning electron microscopy. The crystallinity and phase-transition properties have been investigated by using thermal

gravimetric analysis and differential scanning calorimetry. The results based on electric conductivity measurements show that two ion-transport mechanisms are proposed for ion-transport in PEO-LiClO₄ complexes. The intrahelical hopping process exhibits Arrhenius behavior is predominant in the higher temperature range. The diffusion of ions is amorphous phase when $T > T_g$ is obey the Vogel-Tamann-Fulcher model. The electric conductivity of PEO-LiClO₄ polymer electrolyte is $4.40 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ at room temperature with activation energy of $0.14 \pm 0.006 \text{ eV}$.

Key word: Solid polmeric electrolyte, PEO-lithium complex plasticizer, Conductivity

(四)模型反應

模型反應的目的，是在未受其他反應條件干擾之下，只改變其中一個變數所做的一個對照反應，以證實在此一條件的改變下，對於反應的結果有何不一樣的變化，本實驗是將不同的 pH 值做一變數，確定單體在不同 pH 值下，與金屬螯合的影響。

(五)吸附實驗設計

本實驗使用沈浸法，以磁攪拌機攪拌以利吸附金屬離子。

1.不同之 pH 值環境

首先，利用所配製不同 pH 值之溶液，溶入一定量的金屬離子，使得所配製完成之金屬離子濃度大約大 100ppm 左右。取上述之溶液 20ml，以 0.1g 的螯合性環氧樹脂吸附 24 小時後，以 $0.45\mu\text{m}$ 的濾紙過濾之，濾液再稀釋到檢量線的範圍內，最後再利用原子吸收光譜儀偵測所含有之金屬離子濃度。

2.不同之螯合性樹脂量

使用上述的實驗結果，在吸附率最好的 pH 環境下，使用相同的金屬離子濃度，以 0.1g、0.3g、0.5g、1.0g、1.5g 不同的螯合性樹脂量，吸附 20ml 之金屬離子溶液 24 小時後，以 $0.45\mu\text{m}$ 的濾紙過濾，所得

第一章

緒論

1.1 鋰電池之構造

電池系統之基本組成有三大部份，分別為陽極、陰極及電解質。陰、陽極之選擇，以質輕、電壓高、電容量大為原則，電解質必需具備高的離子導電度、低的電子導電度、穩定的化學性質及在有效電壓內不分解的特性。其功用及功能略述於下：

陽極，此電極於電池放電時進行氧化反應，同時釋放電子，由外迴路流向陰極，適合陽極材料之條件，包括必須是有效的還原劑，有良好的導電度、穩定性、容易加工製作及價格低廉等，以往鋅金屬被廣泛應用於電池之陽極材料，近來鋰金屬因材質輕，氧化電位高，能量密度大，已被大量使用於陽極之製作，唯因鋰金屬之熔點甚低(180°C)，及稍高溫度有很高之腐蝕性，同時鋰金屬與液態電解質接觸可能產生各種問題，嚴重者可能產生火災及爆炸，因此近年來多用鋰離子來源之 LiAl 及 LiSi 合金以取代鋰金屬[1]。

鋰電池的陰極材料採用 TiS_2 型(如 TiS_2 , TaS_2 , V_6O_{13} 等)，係以鋰金屬嵌入 TiS_2 之層狀結構中，並以粉末態存在，而以高分子電解質為固定之黏著劑。此類電極之特點包括 TiS_2 和 Li 離子作用生成 Li_xTiS_2 ，其自由能變化很大，可以產生高電池電壓； TiS_2 具高導電度，其金屬嵌化合物導電度更高， Li 進入 TiS_2 電極形成嵌合物，故不會有高電阻相在電極/電解質界面累積，使電池維持長時間之穩定效率[2]。 Li_xTiS_2 的品質足以勝任 Li 離子之進出不致引起結構及相轉變，可適用於全固態之可充電式電池；若為有機液態電解質系統，可用 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 作為陰極材料，因其氧化電位高，可承受有機液態電解質之電化學反應而不會分解[3]。

1.2 高分子固態電解質

高分子固態電解質之研究始於1973年由Fenton及Wright共同發現polyethylene oxide (PEO)與各種不同之鹼金屬鹽類共存之結晶態錯化合物具有

導電性，接著Armand首次提出PEO-鹼金屬鹽類應用於固態鋰離子電池[4]，此突破性之想法引起各方研究單位高度興趣，各種PEO及其衍生物應用於電池之開發計畫開始蓬勃展開，例如PEO(CH₂-CH₂-O)、PPO(CH₂-CH(CH₃)-O)和鹼金屬所形成的錯化合物等類電解質，具有離子導電性，但卻是電子的絕緣體；具有順服性，易於施工處理；又因其為固態，在電池系統中不需其他之分隔元件。

高分子固態電解質在鋰離子充電電池中所扮演的角色可歸納為三點1.鋰離子之媒介2.分隔元件3.正極之黏著劑。固態電解質可解決膠態(gel)有機電解質溶劑溢出之缺點，對於熱及衝擊性之耐禦性較高，並具有體積小、質輕、形狀可多變化、組裝容易、可自動化生產等優點，若開發成功，預期將完全取代有機電解液電解質，並將大幅應用於攜帶式充電鋰電池，如大哥大、手提式電腦之利用等。唯固態電解質在室溫下之導電度太低，為急待努力克服之問題。

目前研究之目標為溫度介於-20°C至60°C之間，其離子導電度要高於10⁻⁵ S/cm，雖然此數值尚未能符合滿意，但因電解質與電極均非常薄，電解質厚度僅(20-30μm)，鋰電極厚度在20-50μm，陰極厚度則在20-100μm之間[5]，Li⁺在如此薄之元件上傳遞無障礙，且電池為多層式極大面積之元件，故電池在較低之電流密度下可以操作並實際應用。

第二章

高分子電解質的導電機制

2.1 PEO-鹼金屬錯合鹽之導電性

PEO係一螺旋狀之線性高分子，在室溫下為半結晶性之物質，PEO分子鏈($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$)中之氧原子提供電子，與鹽類中之陽離子進行路易士酸鹼交互作用[6]，而PEO之螺旋狀線性結構提供氧-陽離子交互作用之最佳場所；鋰離子約與五個($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$)鏈段之O作用，雖然形成錯合鹽，陽離子之游動能力降低，但因陽離子之移動係與PEO之鏈段息息相關，而EO鏈具足夠之彈性，陽離子在EO鏈之彈性帶動下很容易在非晶相區域移動而具導電性，而其所媒合成之孔洞可隨陽離子之不同而作彈性調整，如圖1[7]。而不管($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$)分子係在聚合物主鏈或支鏈，線狀之($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$)分子均可與陽離子形成錯化合物，環狀之($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$)分子亦對金屬離子有很好的錯合作用[4]。

影響高分子電解質之導電度有兩項變因，其一為荷電荷之數目(the number of charged carriers)，與鹽類之解離度相關，而鹽類之解離度主要由高分子之介電常數所控制，其二為陽離子在聚合物之移動能力(ionic mobility)，與聚合物之自由體積有關；當鹽類濃度增加，增加解離之荷電數，致導電度增加，但當鹽類濃度大到一定程度，形成無法游動之離子對，使離子之活動力降低，導致導電度降低[8]。

就高分子固態電解質整體而言，高分子要能夠溶解鹽類，並將之離子化，以產生足夠的荷電荷，而達到導電之目的；同時高分子必須為非晶相，使離子容易活動，並且具有彈性分子鏈(即低的 T_g 點)，以幫助離子傳輸。

2.2 電解質之改質

文獻上一系列高分子改質之研究方向包括(1)PEO分子鏈之修飾(2)使用各種不同之塑化劑與高分子摻合。綜合歸納如下：

2.2.1 PEO分子鏈之修飾

2.2.1.1 PEO線形高分子共聚體

為了降低結晶性採用了各種不同之方法進行改質，包括用化學的方法將數個或不同系列之-(COC)-合成random,alternate或triblock等線性高分子，以降低結晶性，以此方法合成出之高分子其導電度約在 $1-5 \times 10^{-5}$ s/cm [4]。或者是於COC鏈間引入高黏彈性之高分子單元體如polyphosphazene($T_g = -70^\circ\text{C}$)、polydimethylsiloxane($T_g = -123^\circ\text{C}$)，以降低 T_g ，增加高分子電解質之導電度，如DMS(dimethylsiloxane)與短鏈PEO共聚合形成線狀共聚物DMS-nEO，如圖2[5]，DMS單體在未降低鋰鹽之溶解度下降低了共聚物之 T_g 溫度，在 LiClO_4 濃度為 $\text{Li}/\text{O}=0.04$ 下，此共聚物之 T_g 為 -80°C ，室溫下之導電度為 1.5×10^{-4} s/cm。雖然線形高分子共聚體之導電度大幅提昇，然其尺寸穩定度卻不佳。

2.2.1.2 梳狀高分子共聚體

合成各種不同之非對稱性高分子，以降低高分子之玻璃轉移溫度。以各種不同之高分子為主鏈，PEO為側鏈之高分子共聚物，形狀如梳子狀或放射線之星狀，具有較低之 T_g 溫度，系統之結晶度可以獲得較大之改善，如polysiloxane側鏈接PEO，如圖3，在 LiClO_4 濃度為 $\text{Li}/\text{O}=0.04$ 下，此共聚物之導電度為 1×10^{-4} s/cm，但此化合物側鏈因Si-O-C親水性極強，除非在完全乾燥之環境，否則其化學穩定度非常差；其他學者另外提出Si-C鍵側接PEO，可以改善電化學穩定度[5]。

以MEEP(polyphosphazene)為主鏈側接PEO系統，如圖4，為完全非晶態系

統，其 T_g 溫度約為 -80°C ，在摻混 LiCF_3SO_3 鹽類，MEEP在 $\text{Li}/\text{O}=0.04$ 濃度時，室溫下之導電度未及 10^{-5}s/cm [6]，上述系統與單純之PEO-Li鹽混合物比較，雖然可獲得較低之 T_g ，但其機械性質極差，若與其他彈性較差之高分子如 polymethacrylates 或 polystyrenes 形成之梳狀共聚合物在較長之 PEO 側鏈下其導電度相若[6]。

2.2.1.3 交聯式高分子

交聯式高分子具有低結晶度，良好之機械性質，最大的吸引力是可製成薄膜，是固態電解質之最佳選擇。各種不同之交聯方法如尾端為OH基之聚醚類與di-或triisocyanates交聯，尾端為丙烯基之聚醚類與hydrosiloxanes交聯，如圖5[6]，或polyethertriols與diisocyanates或glycidyl ethers交聯或以UV光激發等網狀結構，其 T_g 溫度與機械模數均隨其交聯密度之增加而上昇，而網狀結構之密度限制高分子鏈段之移動而影響離子導電度，因此網狀結構SPE之導電度通常低於未交聯之系統[6]。

2.2.2 各種不同之塑化劑與高分子摻合

添加可塑劑之主要功能，主要在降低 T_g 溫度，增加高分子之順服性。當高分子與可塑劑作用，可塑劑分子快速且不可逆性的進入高分子之空隙，並吸附於其上，高分子粒子由外而內慢慢膨潤，同時進行吸收可塑劑之作用，高分子之極性基解離與溶解於非晶相區域直至介電常數改變，而部份結晶結構瓦解、擴散與溶解高分子成非晶相，即表示高分子被塑化。

2.2.2.1 小分子量之PEG加入PEO-鹼金屬中

小分子量之PEG加入PEO- LiCF_3SO_3 中，在 40°C 下可將導電度由 3×10^{-7} 提升至 10^{-4}s/cm ，但PEG之OH與Li金屬會反應不適用於電池[6]。Propylene carbonate(PC)之介電常數為64.4，廣泛用於可塑劑，但除非使用高濃度之PC，否則室溫下之導電度亦無法達到 10^{-4}s/cm ，但太高濃度之PC會降低機械強度而

造成脆裂。

2.2.2.2 高沸點可塑劑加入交聯式電解質

交聯式高分子鏈段之密度為控制導電度之重要因素，因此嘗試用可塑劑作為高分子主鏈之內部潤滑劑，以降低Tg溫度，改善導電度。為達到效果，必需添加大量之添加物，如propylene carbonate(PC)、ethylene carbonate(EC)，可塑劑可將高分子膨潤至最大程度，同時亦是鋰鹽之最佳溶劑，所形成之gel SPEs，係結合液態電解質之高離子導電度及網狀高分子之機械強度性質[6]。

2.2.2.3 高沸點可塑劑加入非PEO系統電解質

近來各式各樣的高分子廣範的應用於膠態電解質包括PAN(polyacrylonitrile) [9] [10]、PVDF(polyvinylidene fluoride) [11]、PVC(polyvinyl chloride) [12]PVCAC(polyvinyl chloride-co-vinyl acetate) [13]PMMA(polymethyl methacrylate) [14]PVS(polyvinyl sulfone) [15]等與EC、PC、NMP(N-methyl pyrrolidinone)DMF(N,N-dimethylformamide)DMC(dimethyl carbonant)DEC(diethyl carbonant)等高沸點之溶劑摻合之膠態高分子電解質亦屢見發表。

雖然gel SPE具高導電度 10^{-3} - 10^{-4} S/m，但此系統添加太多有機溶劑，造成電化學性質之不穩定，基於安全之考量，gel SPE之鋰電池不適用於高溫，但可在較不嚴苛之環境下應用。

第三章

含鋰離子高分子電解質之製備

3.1 研究目的

鋰電池的開發，除其導電度的應用範圍必須符合高於 10^{-5} Scm^{-1} 之要求外，其尺寸穩定性、性能安定性與輕薄之要求最為重要。為了達到此目的，含鋰鹽之高分子固態電解質的開發是目前最重要的關鍵技術。本研究將探討固態高分子鋰離子導體之合成與物性，選用 PEO 加入不同量之 LiClO_4 ，並且加入不同分子量之可塑劑，以 IR, SEM, DSC 及導電度，研究其結晶度，結構，型態，成分與導電度等性質。以及利用高度反應性之芳香族類異氰酸酯官能基與 PEG 於室溫下聚合，製成薄膜後再於高溫下交聯反應，使其降低 PEG 之結晶性並保有苯環的安定性，以維持電解質尺寸的穩定性。於實驗中嚐試以不同配比反應物電解質合成，探討影響導電度之因素，並對溶液、固態、融熔態及膠態電解質之交流阻抗圖譜進行探討，希望藉此了解高分子電解質之導電行為，期待可以開發出製程簡單、經濟可行之高分子固態電解質系統。

濾液經由原子吸收光譜儀偵測所含有之金屬離子濃度。

3.不同之金屬離子濃度

再利用上述的實驗結果，改變不同的金屬離子濃度，約為 300ppm、200ppm、100ppm、60ppm、30ppm，以吸附率最佳之螯合性樹脂量，吸附 20ml 之不同金屬離子濃度溶液 24 小時後，以 $0.45\mu\text{m}$ 的濾紙過濾，所得濾液經由原子吸收光譜儀偵測所含有之金屬離子濃度。

4.不同之吸附時間

最後，以吸附率最好之 pH 環境，最佳之吸附克數，最佳之金屬離子濃度，改變吸附之時間，2hr、6hr、12hr、24hr、36hr 後，以 $0.45\mu\text{m}$ 的濾紙過濾，所得濾液經由原子吸收光譜儀偵測所含有之金屬離子濃度。

（六）離子濃度偵測、熱重分析

原子吸收光譜⁽²⁰⁾

原子吸收光譜儀，是一種測定水溶液中金屬離子濃度相當簡便，而且極為準確的一種儀器，到目前為止，已有 70 多種不同的元素，利用原子吸收光譜儀偵測濃度，其靈敏度在 ppm 至 ppb 內，除此之外，原子吸收光譜法是所有分析法中最具選擇性的一種。

3.2 研究方法

3.2.1 藥品

1.過氯酸鋰 LiClO_4 (lithium perchlorate)，試藥級，FW 106，mp 236°C ， $d=2.42$ 。

2.PU prepolymer(L75) PU預聚合物，工業級(台昌公司)。

3.聚醚二元醇(Polyethylene glycol) 分子量 200，工業級(中日公司)。

分子量 400，工業級(中日公司)。

分子量 600，工業級(中日公司)。

分子量 1000，工業級(中日公司)。

分子量 1000，工業級(磐亞公司)。

分子量 2000，工業級(磐亞公司)。

分子量 4000，工業級(中日公司)。

分子量6000，工業級(磐亞公司)。

4.溶劑 THF(Tetrahydrofuran) $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ，試藥級，FW 72，mp 108°C ，bp $65-67^\circ\text{C}$ ， $d=0.889$ 。

5.二丁基胺(Dibutylamine) $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_2\text{NH}$ ，分析級試藥，FW 129，bp 159°C ， $d=0.767$ 。

6.指示劑 Bromophenol blue，變色範圍 PH 3.0(黃色)至PH 4.6(藍色)。

7.氫氧化鈉，NaOH，試藥級，FW 40。

- 8.鹽酸 HCl, 37%, $d=1.168$ 。
- 9.熱油, 二乙二醇 Diethylene glycol $(HOCH_2CH_2)_2O$, 試藥級, FW 106, bp $245^{\circ}C$, $d=1.118$ 。
- 10.已醯化試劑 醋酸酐, Acetic anhydride $(CH_3CO)_2O$ 試藥級, FW 102, bp $138-140^{\circ}C$, $d=1.082$ 。
- 11.Pyridine(C_5H_5N) 試藥級, FW 79, bp $115^{\circ}C$, $d=0.978$ 。
- 12.工業用酒精 Ethanol (C_2H_5OH), 配製乙醇鈉滴定液。
- 13.除水劑, 氧化鋇 BaO, 試藥級。
- 14.指示劑 Phenolphthalein, 變色範圍 PH 8.0(無色)至PH 10(紅色)。
- 15.標定乙醇鈉試劑, 鄰苯二甲酸氫鉀 Potassium biphthalate
 $C_6H_4(COOK)(COOH)$, 試藥級, FW 204。
- 16.ethylene carbonate (PC) $C_3H_4O_3$, 試藥級, FW 88, mp $35-37^{\circ}C$, bp $243-244^{\circ}C$, $d=1.321$ 。
- 17.propylene carbonate (EC) $C_4H_6O_3$, 試藥級, FW 102, mp $35-37^{\circ}C$, bp $240^{\circ}C$, $d=1.189$ 。
- 18.PVDF 2750工業級(二氟乙烯與四氟乙烯共聚物)
- 19.PVDF 740工業級
- 20.聚環氧乙烷 Poly(ethylene oxide) M.W. $=1.0 \times 10^5$
- 21.聚環氧乙烷 Poly(ethylene oxide) M.W. $=3.0 \times 10^5$
- 22.聚環氧乙烷 Poly(ethylene oxide) M.W. $=9.0 \times 10^5$

23. 聚環氧乙烷 Poly(ethylene oxide) M.W. = 5.0×10^6
24. 三甘醇基-二甲基醚 Triethylene glycol dimethyl ether
M.W. = 178.23
25. 2-甲基乙基醚 2-methoxyethyl ether M.W. = 134.18
26. 氰甲烷 Acetonitrile 加入 CaH_2 攪拌，簡單蒸餾 HPLC 級

3.2. 實驗進行步驟

3.2.2.1 Poly(ethylene oxide)與 LiClO_4 形成錯合物製程

PEO PEO之氧： Li^+ 可塑劑	M.W. = 1.0×10^5	M.W. = 3.0×10^5	M.W. = 9.0×10^5	M.W. = 5.0×10^6
皆加2-methoxy- ethyl ether 2ml	36:1	36:1	36:1	36:1
	18:1	18:1	18:1	18:1
	12:1	12:1	12:1	12:1
皆加Triethylene glycol dimethyl ether 2ml	36:1			36:1
	18:1			18:1
	12:1			12:1
不加可塑劑				36:1

取 0.0671g , 0.1343g , 0.2011g 之 LiClO_4 各溶於適量之 CH_3CN , 分別加入 1g Poly(ethylene oxide) M.W. = 1.0×10^5 , 待其充分溶解後，加入 2ml 可塑劑 2-methoxyethyl ether , 接著通入 N_2 氣體 3-5 min 後，由室溫加熱至 80°C , 加熱過程中大部分 CH_3CN 利用 N_2 帶走。在室溫下，將未完全乾燥之電解質塗於鐵弗龍玻璃片上，以 SINKU

KIKO 之油壓真空幫浦(10^{-3} torr) , 抽去剩餘之 CH_3CN , 保持真空 24 小時以上 , 然後將成品置於乾燥箱中。

依照前面步驟, 製做出如上圖不同分子量之電解質材料。

3.2.2.2 含鋰離子彈性體電解質製程

3.2.2.2.1 藥劑之除水

電解質中之水含量為影響導電度之重要因素, 因水氣會與鋰鹽水合而影響鋰離子與-(COC)-鏈之媒合作用; 另在合成反應中, 異氰酸酯在水的存在下, 會和水生成不穩定的氨基甲酸(Carbamic Acid), 氨基甲酸再進一步裂解成胺(Amine)和二氧化碳, 上述反應再和胺生成Substituted Urea, 如圖7[17]。

PEG200、400、600、1000、2000、4000、6000、 LiClO_4 、THF、Pyridine 均先經除水再使用。

3.2.2.2.2 PU 預聚合物 L75 之異氰酸酯官能基滴定

原理: PU預聚合物中NCO基團會和過量的二丁基胺(Dibutylamine)發生反應, 然後過量未反應的二丁基胺再以HCl溶液來反滴定, 以求得NCO總當量數, 其反應式如圖8[17]。

3.2.2.2.3 聚醚二元醇 OH 官能基之滴定

原理: 聚醚二元醇鏈兩端之OH基和過量之醋酸酐加熱進行乙醯化反應

(acetylation), 反應完全後, 將未反應之過量醋酸酐水解, 然後用乙醇鈉反滴定, 其反應式如圖9(a)、9(b) [17]。

3.2.2.2.4 合成

異氰酸酯官能基具極性，且有共振形式存在，如圖10(a)，只要含有活性氫原子之任何化合物均能與之反應，當R為拉電子基時能使異氰酸酯之反應性增加，所以芳香族異氰酸酯比脂肪族更具有反應性。本研究乃先將芳香族異氰酸酯官能基之PU預聚合物(L75)，如圖10(b)，及尾端具有兩個OH官能基之不同分子量(200、400、600、1000、2000、4000、6000)之聚醚(PEG)與LiClO₄分別先溶於THF中，先混合L75與PEG溶液，隨後添加LiClO₄溶液，於室溫下進行合成反應，將PEG一邊之OH官能基接於NCO官能基上，反應至溶液變濃稠，可以成膜之程度後，將之刮於鎳片上(或將濃稠溶液傾倒於Teflon片上)，形成薄膜後，再於100°C烘箱氮氣流中交聯反應三十分鐘，再真空抽除溶劑4hr，以製得柔軟、低結晶度、無溶劑、高導電度之電解質，如圖11。

第四章

結果與討論

4.1 PEO 與 LiClO_4 形成之錯合物結果討論

4.1.1 實驗過程中所觀察到之現象

- 1 . 以 $\text{PEO}(\text{M.W.}=1.0 \times 10^5)$ 為高分子主體時,當 LiClO_4 與 PEO 均勻混和後,溶液有白色顆粒出現,隨者著 PEO 分子量增加時(例如: $\text{PEO M.W.}=3.0 \times 10^5$),此一現象便逐漸消失。將沉澱物經 IR 測試後證明為鋰錯合物。(圖 12, 13)
- 2 . LiClO_4 濃度增加時,樣品的潮解情況隨之增加,其主要原因是 Li^+ 有大的水合能。
- 3 . 由樣品外觀來看,當可塑劑分子量增加時,可加大 PEO 分子間距離,使樣品易成小顆粒,特別是在 PEO 分子量小時越明顯。

4.1.2 儀器分析

4.1.2.1 紅外光譜

紅外光譜對於官能基的鑒定非常有用,化學上常用來追蹤反應,取得分子結構訊息及探測鍵結的狀態。

圖 12 - 22 為所有 PEO 系列錯合物之光譜圖。圖 12 為 $\text{PEO}(\text{M.W.}=1.0 \times 10^5)$ 錯合物製造過程中所產生的白色沉澱物之光譜圖,與已乾燥的成品(圖 13),互相比較可得知為相同錯合物,表示為 PEO 錯合物沉澱。此種沉澱現象只在較小的分子量出現,

當 PEO 分子量為 3.0×10^5 時, 鏈長加長, 分子間纏繞情形增加, 使形成的錯合物不易沉澱, 將有助於此電解質材料導電。

在圖 14, 800cm^{-1} 左右, 比較 (b), (c) 可得知為 2-methoxyethyl ether 與 Li^+ 形成錯合物後所出現之吸收, 相同地在圖 15-(a), (b) 中也可明顯證明。另外圖 在 $1240-1280\text{cm}^{-1}$ 處, 比較 (b), (c) 亦可發現為 2-methoxyethyl ether 所造成, 此一觀點由圖 15 與圖 16 個別比較皆可證實, 因此可塑劑 2-methoxyethyl ether 與 PEO 皆可與 Li^+ 形成錯合物。

以圖 17, 21 而言, 此為同分子量之 PEO ($\text{M.W.} = 1.0 \times 10^5$), 但所加入的可塑劑不同, 由 (c) 800cm^{-1} 吸收了解到雖然 PEO ($\text{M.W.} = 1.0 \times 10^5$) 之錯合物易出現沉澱, 但當加入之可塑劑分子量加大時, 其與 PEO ($\text{M.W.} = 1.0 \times 10^5$) 競爭 Li^+ 之能力也隨之增加。然而此一現象在 PEO ($\text{M.W.} = 5.0 \times 10^6$) 錯合物並無出現 (圖 20, 21), 主要的原因是分子間互相纏繞影響錯合物穩定性, 致使可塑劑容易與 Li^+ 形成錯合物。

於圖 18, 19 800cm^{-1} 處個別比較發現, 當 PEO 濃度降低時 2-methoxyethyl ether 與 Li^+ 形成錯物的比例並沒有增加, 其可能的原因乃是不同分子量的 PEO 只能與某一定量 Li^+ 形成錯合物 (此一觀念僅限定於某分子量範圍內)。從 IR 圖上看出, 定量的 Li^+ 與 PEO 形成錯合物和 2-methoxyethyl ether 與 Li^+ 形成錯合物之比例隨著 PEO 濃度降低而變大。反觀, 圖 10

(800cm^{-1} 處),由於 PEO(M.W.= 5.0×10^6) 分子量相當大,使分子互相纏繞程度增加,直接影響到 PEO- Li^+ 錯合物的穩定性,讓 2-methoxyethyl ether 易與 Li^+ 形成錯合物,所以加入不同分子量之可塑劑預期將會有同樣情形出現。

LiClO_4 在樣品中形成離子對的程度可由圖 17-22 了解到,在 1145cm^{-1} 處(此為 LiClO_4 C_{3v} 吸收),可看出當 LiClO_4 濃度增加時 IR 吸收漸增,顯示出離子對現象有增多的趨勢。

以上的解果與討論,我們發現到小分子量的可塑劑在 PEO(M.W.= 1.0×10^5) 中不易與 Li^+ 形成錯合物。隨著 PEO 分子量的加大,分子間互相纏繞的影響將會增加,當其影響足以破壞高分子最大結晶度時,將有助於可塑劑與 Li^+ 形成錯合物。另外可塑劑分子量漸增時,將有助其與 Li^+ 形成錯合物。以及當 LiClO_4 增多時,離子對現象會增加。

4.1.2.2 電子顯微鏡

圖 23 - 26 比較各圖之 (a) PEO 之氧： Li^+ 明顯看出 PEO 分子量加大時，分子間纏繞加大，使樣品密緻性增加。接著分別比較各圖之 (a), (b), (c)，隨著 LiClO_4 濃度增加， Li^+ 與氧原子作用力增加使樣品密緻性增加。

另外圖 27 , 28 分別與圖 23 , 26 之 (a) 比較可發現，可塑劑分子量增加將破壞樣品密緻性。

原子吸收光譜的產生，首先，水樣被高壓氣體氣流變成非常細小的霧狀液滴，此一過程稱為霧化(nebulization)，此氣流帶著樣品進入加熱區而產生原子化，因而產生氣態原子。氣態原子粒子受到火焰加熱，最外層電子吸收特定的能量，從基態躍遷到激發態，造成明顯細分的窄線光譜，對於金屬而言，這些躍遷的能量約在紫外光、可見光、近紅外光線幅射的範圍。

在實驗中，先配製好已知不同濃度的標準液，經由原子吸收光譜儀偵測，以濃度對吸收度作圖，利用最小平方法作出一檢量線，用此檢量線求出其他未知的金屬離子濃度。

熱重分析⁽²¹⁾

熱重分析法，是一種在控制的環境下，將溫度隨著時間以線性方式增加，把樣品的質量，因熱量升高或是燃燒所造成的質量損失，以時間或溫度的函數作成溫度記錄圖(thermogram)或熱分解曲線圖(thermal decomposition curve)。

熱重分析法是一相當簡便，而且準確的裂解分析法，被廣泛的應用在聚合的研究，其記錄圖提供了關於聚合物，因熱分解時的裂解機構。除此之外，各種不同的聚合物都有特殊的分解模式，因此在某種情況

4.1.2.3 熱分析

高分子導體材料的導電性受相轉移溫度(Phase Transition Temperature)的影響相當大。若有低於室溫的相轉移,則離子與高分子主體之間的作用力將下降,致使材料的導電性將大大提昇。同樣地,Tg (Glass Transition Temperature)若能降低亦有所助益。

從表一,三 比較純的 PEO(M.W.= 5.0×10^6)與同分子量之樣品(36:1 不加可塑劑)發現到 61.17°C 為錯合物相轉移溫度,非 PEO 之相轉移溫度(69.28°C)。另外在 219.35°C 為錯合物之第二次相轉移。其它樣品亦是如此。(低溫之相轉移應該是低配位鋰錯合物,而在高溫之相轉移則應為高配位之鋰錯合物。)

單純由表一 中有加可塑劑的樣品來看,發現到四種現象:第一,由同一高分子主體來看,當 Li^+ 濃度增加時,第一次相轉移的溫度漸漸下降,並且所需的能量亦隨之下降,主要的原因是 Li^+ 與 PEO 形成的錯合物有各種不同配位,當 Li^+ 濃度小時,PEO 有較多之氧配位基可與 Li^+ 配位,以形成較穩定的錯合物,故相轉移溫度較高,以及所需能量亦增加。然而在 PEO(M.W.= 9.0×10^5 , PEO之氧: Li^+ =18:1)並不依循此原則,可能是在此種分子量及配位比例下,高分子之構形適合於較多低配位錯合物形成。第二,雖然每個樣品之第二次相轉移的溫度不定,但可發現到其所需的能量大致上是隨著 Li^+ 濃度增加而增加。在 PEO(M.W.= 5.0×10^6 , PEO之氧: Li^+ =18:1)出現非規則性的高溫

(222.52°C),其原因可能也是如同前述(在此分子量及配位數比例下有穩定的結構)。第三,這兩種相轉移並不包含 2-methoxyethyl ether 所形成之錯合物,因為假若有此種形態之相轉移,可塑劑將會揮發,TGA 圖上將會看到明顯重量損失,故可塑劑錯合物之相轉移應該在較高之溫度。第四,所有經二次掃描的樣品均發現到,第一次掃描完成後,接著急速冷卻,高配位的錯合物因無法在短時間內恢復原來之配位數(而低配位錯合物尚可恢復配位),故第二次掃描時較高溫度的相轉移消失,所以我們認為將樣品加熱超過高配位錯合物相轉移溫度後,迅速冷卻,可減少高分子錯合物的結晶度使導電度增加。

從表三,T1 中樣品之重量損失應是溶劑。純的 PEO(M.W.= 5.0×10^6) 只有一個分解溫度(411.08°C),然而在樣品中我們卻發現到有兩種分解溫度(340°C左右,400°C左右),其原因可能是 ClO_4^- 為強氧化劑使部份 PEO 在較低溫度分解(LiClO_4 則變成 LiCl),剩餘的 PEO 則在較高溫度分解。同時可由各高分子主體看出 ClO_4^- 濃度增加時,低溫分解的比例也隨之增加,更加證實此一觀點(圖 37 — 40)。另外在較高的分解溫度(400°C左右)可看到,當 LiClO_4 濃度增加時,分解溫度逐漸下降,表示出 340°C 分解後有其它結構出現。

以 Triethylene glycol dimethyl ether 當可塑劑時,由表二可看出第一次相轉移(T1)的溫度變化亦如前面表一討論(隨著 Li^+ 濃度增加而降低),同時第二次相轉移(T3)所需能量亦隨 LiClO_4 濃度增加而上昇。

表四, T1 所顯示出重量的損失可能是因樣品易吸收水份(沸點上昇)而出現的現象(當可塑劑分子量增加, 而且高分子主體分子量小時, 高分子無法緊密纏繞, 使得與空氣接觸面積增大, 利於 Li^+ 與水結合。由圖 41, 42 便可看出分子量 $5.0 \times 10^6, 1.0 \times 10^5$ 的差別)。另外雖然可塑劑不同, T2, T3 分解溫度並不受其影響。

4.1.2.4 導電度

高分子導體材料導電度有三種溫度關係式，第一種：結晶型₀ 符合 Arrhenius 關係式 $\sigma = A \exp(-E_a/RT)$ ，第二種：非結晶型₀ 符合 Vogel-Tamman-Fulher(VTF) 關係式 $\sigma = AT^{1/2} \exp(-E_a/(T-T_0))$ ，第三種：為前面二種混合(當低於相轉移溫度時，應該符合 Arrhenius 關係式，較高溫時，則符合 VTF 關係式)。

經由圖 43 — 47，了解到所有的樣品(PEO之氧：Li⁺=36:1)，皆符合 Arrhenius 關係式(即為結晶態，並且已由熱分析證實， $\sigma = A \exp(-E_a/RT)$)。當分子間纏繞度不夠大(高分子主體分子量小)，致使所形成的錯合物易沉澱，導電度當然不佳(比較圖 43 — 45 即可得知)。所以決定高分子導體材料導電度的先決條件為分子量要大。另外高分子導體材料所填加之可塑劑若會參與配位，則會使得大分子量(M.W.=5.0*10⁶)之導體材料因纏繞加大，讓可塑劑有機會與金屬離子配位，進而導電度降低(比較圖 43，45)。

4.2 含鋰離子彈性體電解質之結果討論

4.2.1 PEG 聚醚二元醇 OH 官能基之分析

- (1) 各種不同分子量之PEG經乙醯化後水解，再用NaOH乙醇溶液滴定，結果如表5。本實驗所用之聚醚類二元醇係為工業級產品，其生產方法係由環氧乙醚在陰離子或陽離子觸媒下，行開環反應，形成聚合物，其聚合程度可由低分子量之液態油類至高分子量的固體，視所用觸媒而定。經本研究分析知PEG600至PEG4000之產品品質控制良好，但低分子量PEG200、400，OH官能基與理論值差距較大，可能是所使用之觸媒(氟化硼)所催化之環乙烷聚合作用發生了可逆的鏈移轉，而無法完全百分之百轉化。
- (2) 而PEG2000之OH官能基多於理論15%，表示PEG2000分子量之分布多集中於較小分子量，致使OH之官能基較預期多，而PEG6000之OH官能基僅及理論77%，表示PEG6000分子量之分布多集中於較大分子量，致使OH之官能基較預期少。本實驗針對官能基含量誤差達5%以上者，包括PEG200(OH含量38%)、PEG400(OH含量75%)、PEG2000(OH含量115%)、PEG6000(OH含量77%)作校正，PEG之量為理論值乘以校正因子，校正因子為 $100/(\text{OH含量百分比})$ 。

4.2.2 預聚物 L75 異氰酸酯官能基之滴定

預聚合物L75異氰酸酯官能基之滴定結果如表6。本實驗PU預聚合物L75取3g，其總當量數約0.008，僅達其理論當量數(為220)之二分之一，表示其NCO官能基理論上有3個，但本研究中所用的僅有1.5個。在本實驗中陸續分析L75之官能基，發現其性質尚稱穩定，表示在實驗室中置乾燥皿保存品質尚佳，但此樣品可能於工廠製造完成(NCO為2.5個)時，因儲存之不完備，而使官能基逐漸喪失，分子量加大至非常黏稠。

4.2.3 導電度與分子量之關係

不同分子量之PEG所製備出之含鋰鹽電解質之外觀，如表5(異氰酸酯與醇之比例為1:2，COC與鹽之莫耳比為1:0.04，但PEG6000之異氰酸酯與醇之比例為1:1.6)，而其變溫導電度如圖49。由圖中可明顯看出導電度之排序依次為PEG1000、PEG400、PEG2000、PEG600，導電度最差者為PEG4000。

分子量200之聚醚類二元醇所製成之電解質非常黏，室溫下無法具有一定之外形，室溫下之導電度約在 10^{-6} order，溫度超過35°C，即因電極片接觸而短路。PEG400所製成之電解質亦非常黏，其交聯度比PEG200略高，可以在高溫測量導電度，其導電度隨溫度變化較接近直線。此樣品含有很多未轉化之非晶性聚醚類二元醇，與電池組接觸非常不穩定，使得在測量之溫度區間內，導電度之圖譜均未能被測量軟體所接受。

相較之下，分子量1000之聚醚類具有最適當之交聯程度，PEG1000在室溫下具有結晶性，但經聚合及交聯反應後其晶相完全消失，成為柔軟透明之非晶態物質，其導電度在低溫(8°C)下約為 10^{-6} ，室溫下為 10^{-5} ，高溫下(55°C以上)則具有約 10^{-4} 之導電度。

4.2.4 異氰酸酯官能基/OH 官能基之比例

表8為高結晶度之PEG4000與PEG6000所製備之電解質，由表中可以觀察出在相同的聚醚/鋰鹽(1:0.04)下，NCO之比重適度提高可提高導電度。PEG4000在NCO:OH=1:1之導電度高於NCO:OH=1:2；而PEG6000在NCO:OH=1:1.6之比例以下，交聯密度非常低，無法測出導電度，但NCO官能基量提高至NCO:OH=1:1所製備之電解質，經分析其變溫導電度，此樣品在低溫時不具導電度，但在35°C以上，出現高溫導電度，且其斜率陡升，而其導電度更是由44°C至48°C急劇跳升100倍，而達到 10^{-3} ，如圖50，高溫下為全部產品最高之導電度，經檢視此產品，發現交聯構造中支撐著結晶融熔態，交聯構造使電極不致因短路而接觸，並證明融熔晶態之導電度優

於高分子自由體積之導電度。

由以上實驗可知，在大分子量之聚醚二元醇中，高分子含量要降低，即NCO比例要提高，使之能適度的交聯，使在高溫下同時兼具導電度與機械強度。

4.2.5 異氰酸酯官能基/OH官能基之比例與鹽含量之關係

表9為不同配比之PEG2000電解質之製備。各種不同配比之變溫導電度經繪圖整理，分述如下：

圖51，NCO官能基含量與OH官能基含量之比值為1:2.3，COC與鋰鹽之配比為1:0.08，導電度最高，為柔軟非晶態之電解質；1:0.06之導電度約比1:0.08小1.5 order。而1:0.04之配比導電度最低，但在室溫以上導電度又快速增加，故可知在NCO/OH之配比之下，鋰鹽與高分子之含量在1:0.04時鋰鹽含量不足，高分子之粒狀結晶析出，使導電度無法提高，但在室溫以上高分子自由體積增加，使鋰離子之游動能力提高，而使導電度對溫度之斜率增加，但在高溫區其斜率又與其他兩組相同。

圖51，當NCO官能基含量與OH官能基含量之比值為1:2，COC與鋰鹽之配比在1:0.06與1:0.08之導電度相若，但1:0.08之導電度在低溫區與高溫區均低於1:0.06，因此可知在此反應物配比之下，鹽與高分子之配比在1:0.06為最適當。

圖52，固定鹽與高分子之配比在1:0.04，當NCO官能基含量與OH官能基含量之比值為1:1時導電度最高，1:2次之1:2.3最低而且1:2.3導電度在45°C以下陡降至室溫無導電度。

PEG1000在NCO:OH=1:2之下，改變所摻入鋰鹽之配比，分別為1:0.02、1:0.03、1:0.04、及1:0.06，所製成之電解質均屬非晶態電解質，而以鋰鹽配

比在1:0.06之樣品在室溫下導電度大幅降低，此係因此配比下鋰鹽含量太高形成不游動之離子對與離子聚集體，使導電度降低。

在異氰酸酯與COC雙元醇之比例為1:2條件下，分別變化PEG2000與PEG1000之鹽與COC之莫耳比，發現PEG1000其鹽類之莫耳比最高僅能添加至0.06，而PEG2000則可添加至0.08，PEG1000之導電度最高者為1:0.04，而PEG2000之導電度卻為1:0.06，此現象說明PEG2000與鋰離子之媒合程度優於PEG1000，PEG2000之COC鏈段與LiClO₄之媒合能力較佳，因而增加其導電度。

由上述實驗數據可歸納出交聯式高分子(無結晶)鋰離子含量與導電度之關係，在相同的異氰酸酯官能基下，較低鋰鹽含量時(1:0.04)，COC含量不可太多，COC含量過高，與COC媒合之鋰離子不足，使導電度降低；而在高鋰鹽含量時，COC含量相對提高，可使鋰離子與高分子充份媒合，導電度亦相對提高。

影響導電度之因素除PEG之分子量、鹽類之解離度影響及異氰酸酯與COC雙元醇之配比外，尚發現所研製之電解質品質不甚穩定，因此針對其他可能影響因素再做研究。

4.2.6 溶劑含量的影響

本研究所製備之電解質，其原料L75及PEG二元醇係以THF溶解後添加LiClO₄，持續攪拌至濃稠，可以塗佈於鋁片上，再以刮刀刮成薄膜入烘箱行交聯反應而製得。為了要得到濃稠之溶液，試以不同量之溶劑溶解反應物，所製成之電解質在外觀及導電度上有些許差異，如表10(a)。

改變不同比例的溶劑含量，NCO/THF,導電度差異在1-2倍之間,此數值或許是實驗之誤差，但是交聯產品外觀上之差異卻不可不探討。當NCO/THF比率為10%時，該樣品在烘箱中，即使溫度提高至120°C，仍無法成交聯產

品，其表面黏稠，為NCO官能基與二元醇單邊反應之結果。在此條件之下，NCO官能基含量非常少，交聯度非常差；當NCO/THF之比例提高至11.5%時，攪拌至濃稠後刮膜，進行交聯反應，可製得柔軟透明之電解質，而留在反應瓶內殘餘之高分子溶液在室溫下交聯，其外觀非常柔軟，類似布丁，其導電度為 $1.2 \times 10^{-5} \text{ s/cm}$ ；但NCO/THF之比例提高至13.5%時，所製成之產品硬度提高，導電度降低，瓶中殘餘在室溫交聯，其硬度亦提高，我們分別再配製10%、11.5%及13.5%三種樣品，攪拌至濃稠後加dibutylamine(DBA)，DBA與未反應之NCO官能基反應後，未反應之NCO官能基再用HCl滴定，以判定其NCO殘餘量，實驗結果如表11(b)。

由IR圖譜知，隨著攪拌時間之增加， 2275 cm^{-1} 之官能基漸減，交聯後其NCO官能基均不見了，表示其交聯反應相當完全。但是10%之樣品在交聯後仍殘存NCO官能基，是以當溶劑濃度NCO/THF之比例達10%時，對NCO與二元醇反應最有利，其反應程度高達80%，而使NCO官能基殘餘量不足，即使升高溫度反應亦無法交聯。

4.2.7 反應物添加程序之影響

反應物添加之程序影響反應至劇，由實驗中觀察
L75/PEG1000=1:2, COC:Li=1:0.04之配比製程，當

NCO/THF溶液(A瓶) PEG/THF溶液(B瓶) LiClO_4 /THF溶液(C瓶)

- (1) A與B兩者先混合，溶液於30分鐘內交聯。
- (2) A與B兩者先混合，C隨後加入，NCO可慢慢反應，視室溫反應6-12小時
- (3) B與C兩者先混合，A隨後加，視室溫慢慢反應
- (4) A與C先混合，B隨後加，PEG高分子之黏性消失，此樣品幾無反應，攪拌很久仍為水狀溶液，無黏稠度。

前四項反應程序中，1-3程序IR圖譜相似，尤其2與3程序反應速率、性質與結果相似，均有PU(1735cm^{-1})、NCO(2275cm^{-1})及 ClO_4^- (624cm^{-1})之吸收，可視為同一反應。而程序1反應速率快速，在工廠操作上恐不易控制。由此兩反應條件相比較，可知鋰離子與PEG之COC鍵之媒合作用可降低NCO與OH官能基之反應速率，使反應容易操作與控制。

第四項反應從IR圖譜可知

NCO由 2275cm^{-1} shift至 2282cm^{-1}

ClO_4^- 由 624cm^{-1} shift至 636cm^{-1}

PU 1735cm^{-1} (無)

CH_2 2925cm^{-1} 劇降

-C-O-C- $1400-1440\text{cm}^{-1}$ (無)

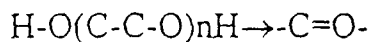
ROR $952\text{cm}^{-1}, 841\text{cm}^{-1}$ (無)

-C=O- 1722cm^{-1} (增加)

將反應條件4用過量DBA加入，以測定NCO含量，發現其所耗用0.5NHCl之量與3g L75單獨與DBA反應所用HCl之量相同，表示此反應NCO官能基未見減少，並由IR圖譜知，醚類之特性峰消失了，何以會發生此效應呢？基本上應該是 LiClO_4 與PU預聚合物發生某種反應，使醚類的特性消失，我們檢視PU預聚合物之組成，L75是由3莫耳的toluene diisocyanate與1莫耳之trimethylol propane反應而成，其反應未百分之百轉化，尚有OH官能基殘留於L75上，當與 LiClO_4 混合時，推論可能產生有機鋰氧化物與H質子酸，PEG之COC鍵在酸的環境下分解成酮基，是以醚類官能基消失，而酮類之官能基增加，此假設尚待日後繼續研究。

下可以做為鑑定之用。

將吸附後的螯合性環氧樹脂粉末，置入 50℃ 的烘箱中烘乾至恆重，然後將熱重分析天平的 sample pan 歸零，再精秤螯合性環氧樹脂粉末 10mg 左右，在氮氣的環境下進行熱分解，其目的是因為在氮氣環境下可以得知所測樣品之熱穩定性，操作的環境設為(1)升溫速率 10℃ /min，(2)溫度範圍 30~600℃，(3)氣體流速 100c.c./min，以重量損失百分率對溫度作圖，可以得知吸附前後對熱穩定的改變。



4.2.8 NCO 官能基轉化率與導電度之關係

當L75與PEG聚合反應時攪拌時間較長，NCO與OH反應較完全，亦即供給交聯反應之NCO官能基較少，所製成之電解質非常黏手，測完導電度之後，此類樣品黏著於電極片上清理不易，而此樣品亦可能與電極產生其他反應，使導電度之圖譜資料未能被軟體所接受，造成資料之消失。為了確認NCO官能基與OH反應程度影響導電度之關係，乃針對PEG1000與L75之反應，NCO:OH=1:2, COC:Li=1:0.04, 溶劑量NCO/THF=11.5%進行不同時間之聚合反應，利用滴定法測量NCO官能基之殘餘量，同時測其導電度。實驗結果如表12。

將1-5樣品分別測量其變溫導電度後並作圖，如圖34 及圖35，發現反應5小時NCO官能基殘餘61%，再去交聯反應之電解質導電度最高；反應8.5小時，NCO殘餘量51%次之，反應3.5小時，NCO殘餘74%，導電度居第三，反應時間最長者(10.5hr)，導電度不佳，僅居第四，僅比導電度最差的樣品(反應2小時,NCO殘餘量75%)略高，而此樣品非常黏稠，是否造成電極之其他反應值得探討，而這五個樣品在39°C時，最高與最低導電度差距達1.5 order，室溫下導電度差亦接近1 order，故反應程度影響導電度非常大。

第五章

結論與建議

5.1 結論

- (1) 本研究乃由工業級原料PU預聚合物及一系列不同分子量之聚醚二元醇製備交聯式含鋰離子之高分子電解質，PU預聚合物之NCO官能基及PEG高分子之OH官能基均經精確分析。
- (2) 影響導電度之因素包括NCO官能基與二元醇OH官能基含量與鋰鹽配比，不同的配比，鋰離子在分子之解離度不同。
- (3) 鋰離子與PEG之COC鍵媒合，可降低NCO與OH官能基之反應速率，使反應容易操作與控制。
- (4) 溶劑含量影響異氰酸酯官能基與OH官能基合成之反應程度，PEG1000在NCO:OH=1:2,COC:Li⁺=1:0.04之配比下，L75與溶劑之重量百分比在10%時，NCO與PEG之單邊OH官能基反應最完全，其NCO官能基僅剩21%，使交聯非常困難。
- (5) 反應時間影響導電度達1.5order，PEG1000在NCO:OH=1:2,COC:Li⁺=1:0.04之配比下，L75與溶劑之重量百分比在11.5%時，反應5小時NCO殘餘61%之電解質導電度最好；而反應時間不足者(2hr)，導電度最差；反應11.5小時NCO殘餘44%者，因多數的NCO-OH產物，使電解質非常黏，懷疑其與電極有其他反應，尚待日後研究。
- (6) 本實驗所製得之交聯式高分子電解質中，以PEG2000 NCO:OH=1:2.3,COC:Li⁺=1:0.08之配比導電度最高，在24°C時達 3×10^{-5} s/cm，在39°C時已達 10^{-4} s/cm，此數值已達到實際應用之標準。當NCO:OH=1:1時，最佳之高分子與鋰鹽之配比为1:0.04；但當NCO:OH=1:2時，最佳之高分子與鋰鹽之配比为1:0.06。
- (7) 含溶劑之電解質其導電行為為溶劑在傳遞鋰離子，其導電度均可達到 10^{-3}

s/cm。固態電解質在其熔點或軟化點(交聯式高分子)以上時電極之電荷傳導非常快，電荷轉移電阻幾乎可以忽略，交流阻抗頻譜圖與含溶劑之電解質相同，為一直線。

- (8) PEG6000在NCO:OH=1:1,COC:Li⁺=1:0.04時，所製備出之電解質為部份結晶，部份交聯物，室溫無法測出導電度，但融化時導電度急劇上昇，可達10⁻³order，此項特殊之表現，可應用於特殊需求。

5.2 建議

- (1)本研究已確定PU型態含鋰離子電解質之變因，固定變數，逐一篩選，應有信心求出在室溫下接進10⁻⁴ order之電解質，可突破固態電解質導電度兼尺寸穩定性之紀錄。
- (2)異氰酸酯與OH官能基反應時間延長，使電解質導電性質不穩定，懷疑電解質與電極產生其他反應，值得深入探討。
- (3)異氰酸酯官能基與LiClO₄溶液先混合，聚醚二元醇再摻進去之程序所產生之化學變化值得再深入探討。

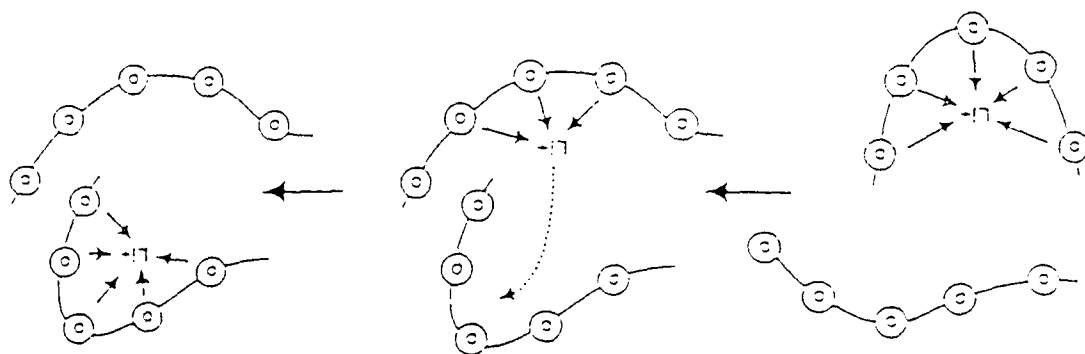


圖 1 鋰離子在聚醚環氧化物(PEO)鏈段中之擴散

圓圈代表氧原子

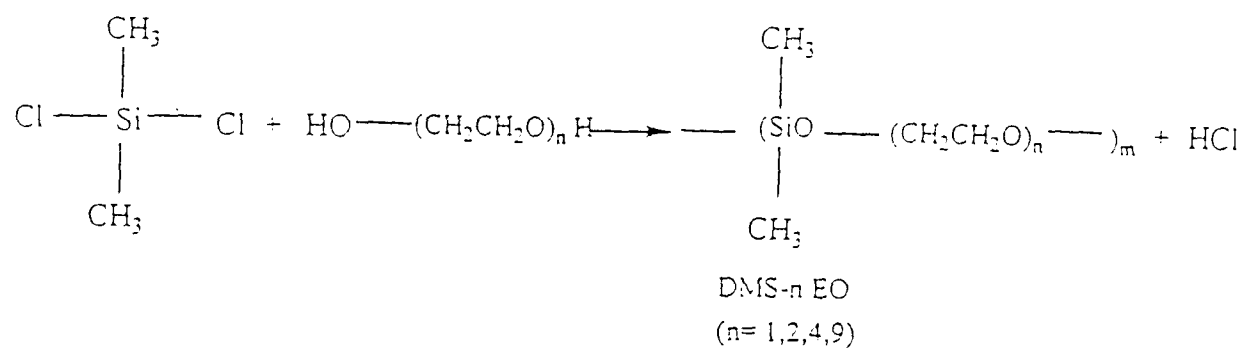


圖 2 線狀之聚醚矽氧化合物

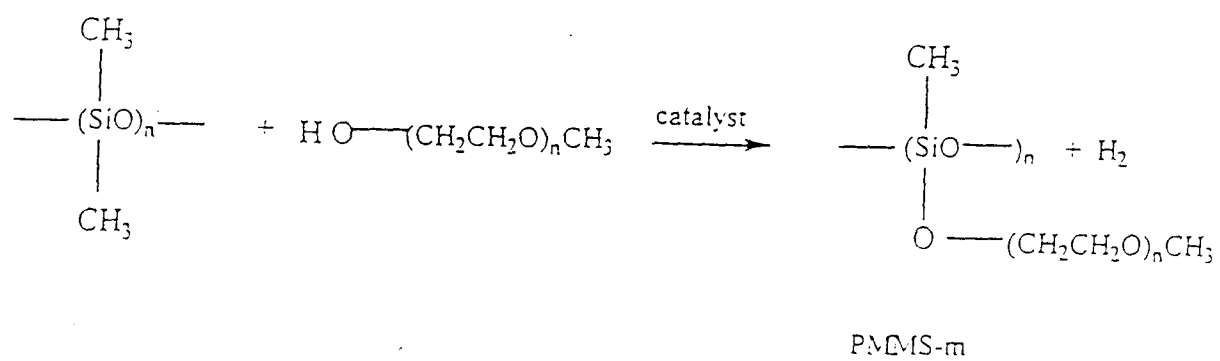


圖 3 梳狀之聚醚矽氧化合物

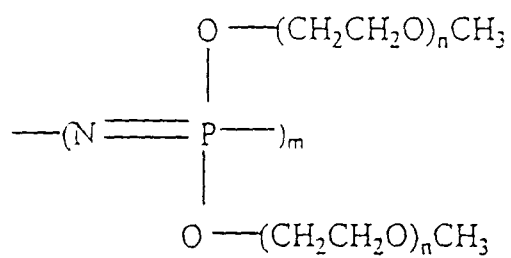


圖 4 梳狀之 poly(methoxyethoxy ethoxyphosphazene)(MEEP)

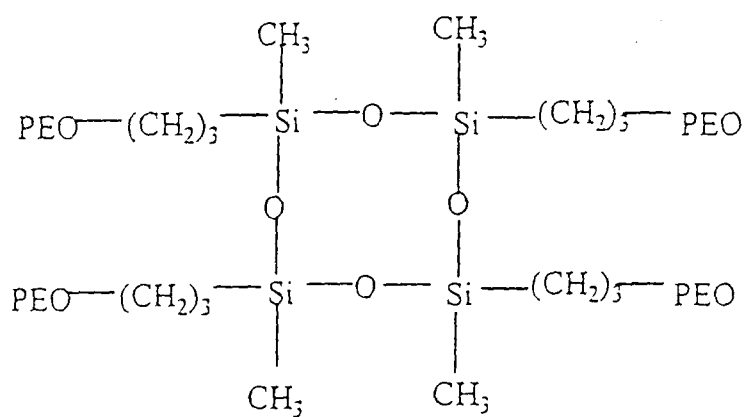


圖 5 交聯式之聚醚矽氧化合

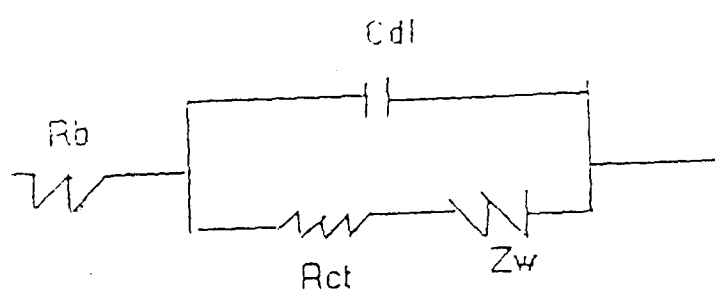


圖 6(a) 高分子膜鎳片電極之阻抗圖

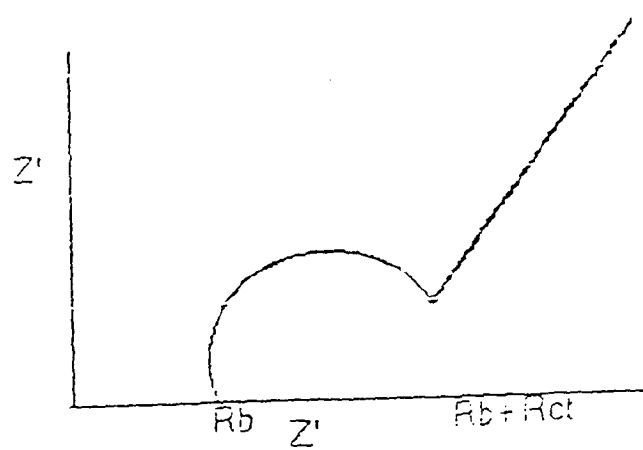


圖 6(b) 高分子膜鎳片電極之等效電路圖

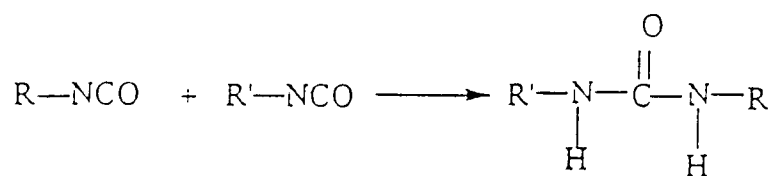
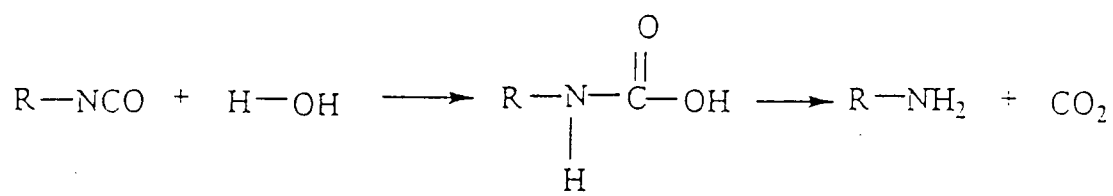


圖 7 異氰酸酯官能基與水之反應

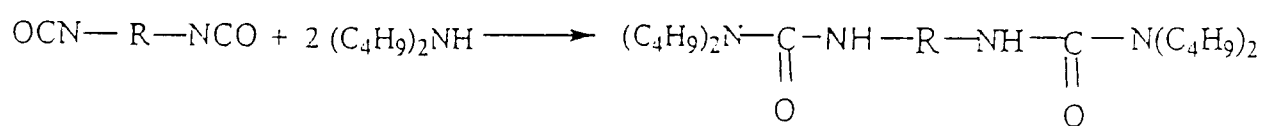


圖 8 異氰酸酯官能基與二丁基胺反應之反應式

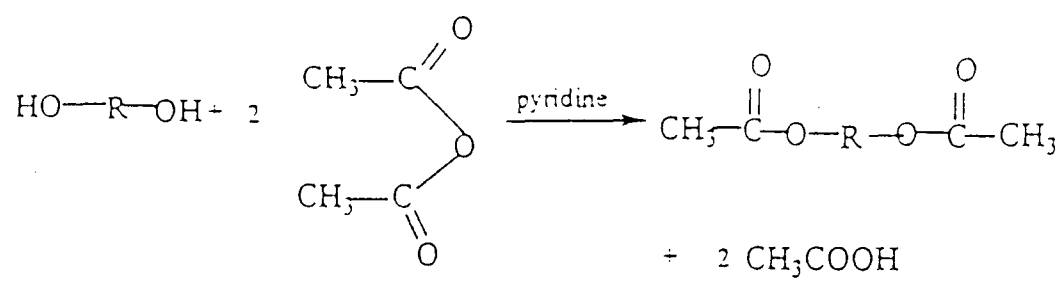


圖 9(a) 聚醚二元醇之乙酐化反應反應式

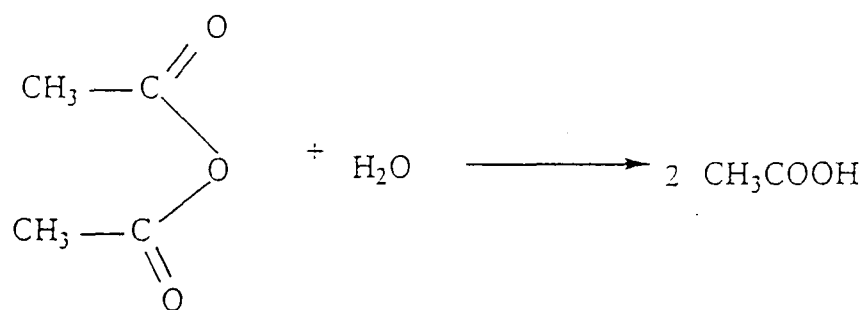


圖 9(b) 醋酸酐水解之反應式

四、結果與討論

一、單體及化合物鑑定

(一)二硫代胺基甲酸鈉(DETA-CS₂)之鑑定

本實驗以二乙基三胺，在氫氧化鈉的甲醇溶液中與二硫化碳反應，生成二硫代胺基甲酸鈉，藉由鈉的存在，以穩定單體中所含有的二硫代基，經由核磁共振光譜 ¹H-NMR 及 ¹³C-NMR 的鑑定，可以得知產物的結構。

比較二乙基三胺反應前後 ¹H-NMR 圖譜後發現，(圖 6)為二乙基三胺反應前之 ¹H-NMR 光譜圖，分別在 2.43 到 2.48ppm 以及在 2.53 到 2.57ppm 有兩個吸收峰，且均分裂為 4 重態，這是因為受到結構中二級胺上的氫所導致，另外在 1.3ppm 有一個較為平緩的一級胺上氫核的吸收峰。反應後，(圖 7)為二硫代胺基甲酸鈉 ¹H-NMR 圖譜，其中出現三個主要的吸收峰，在 3.00 到 3.04ppm 以及在 4.09 到 4.13ppm 分別有兩個 3 重態的吸收峰，此二者為產物結構中兩個亞甲基之吸收，比較反應前後的吸收值會有如此大的位移，其原因主要是受到硫原子以及所生成的鈉鹽，產生正負電荷差異及遮蔽效應造成的影響，所以氫核的吸收值往低磁場位移，在光譜中有一個

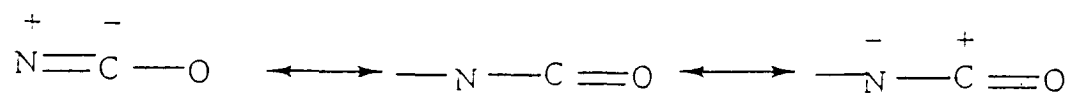


圖 10(a) 異氰酸酯官能基之共振形式

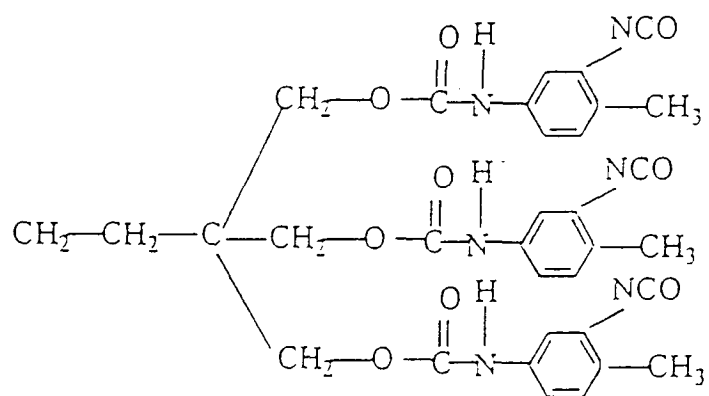
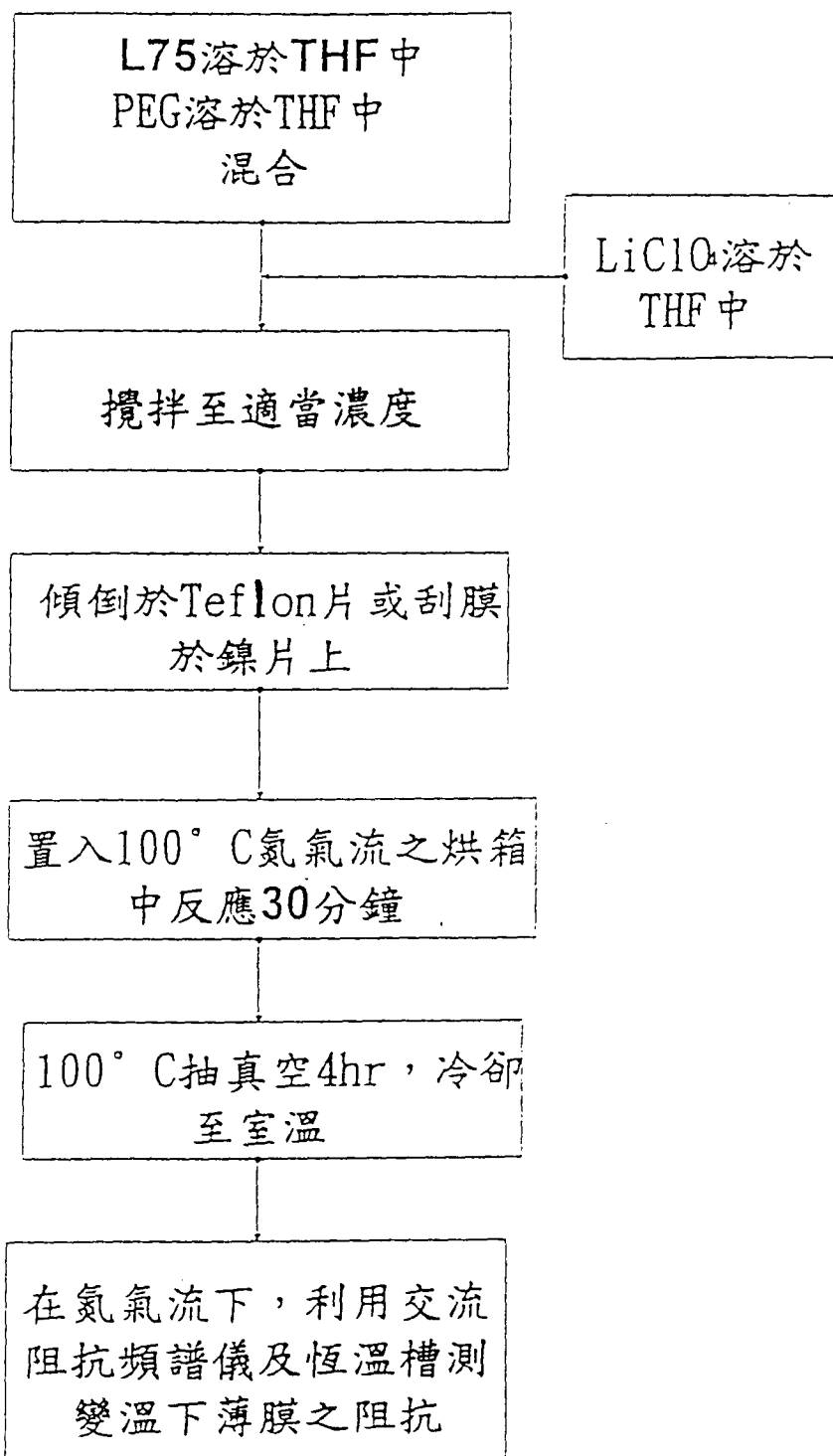


圖 10(b) 含異氰酸酯官能基之PU預聚合物反應 L75

圖11 交聯式固態電解質之製備



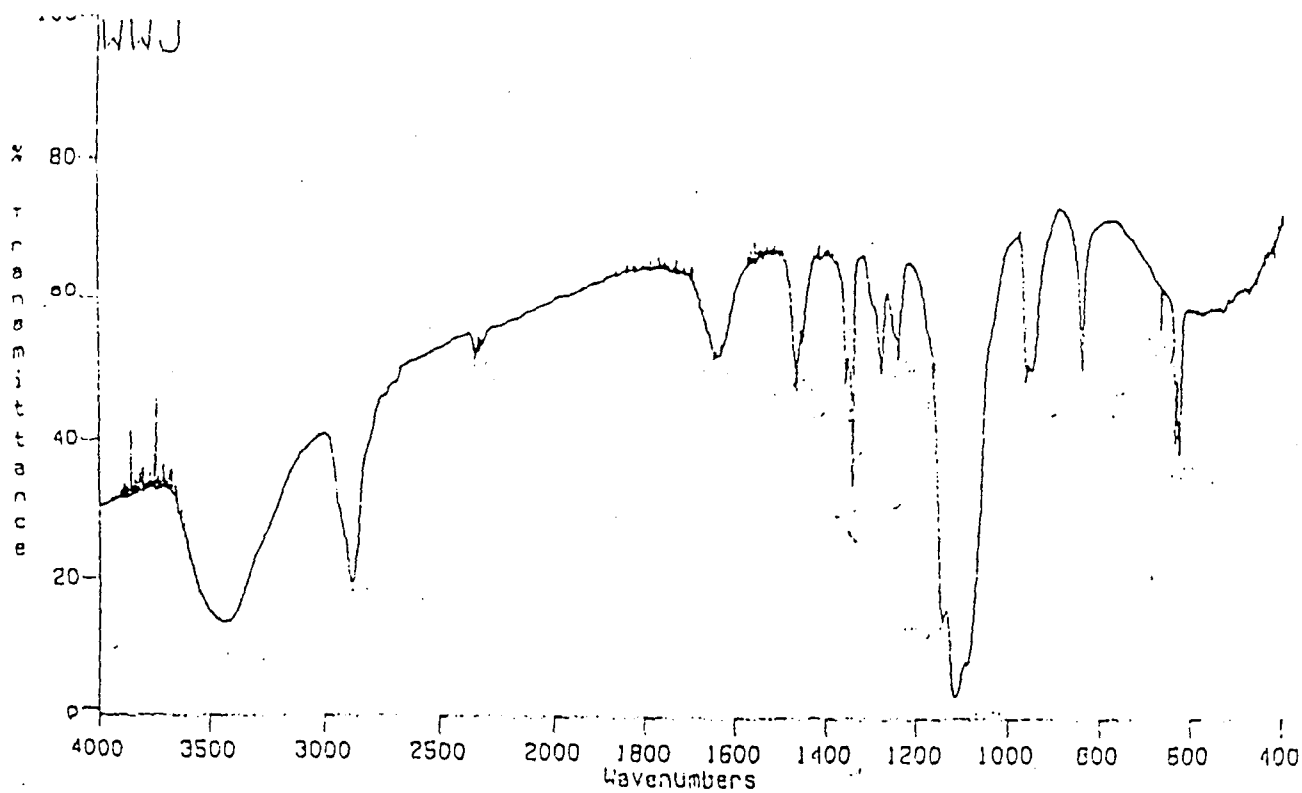


圖 12 . PEO(M.W.= 1.0×10^5)+LiClO₄+2-methoxyethyl ether 在 CH₃CN 中
白色不溶物的 FT-IR 光譜圖

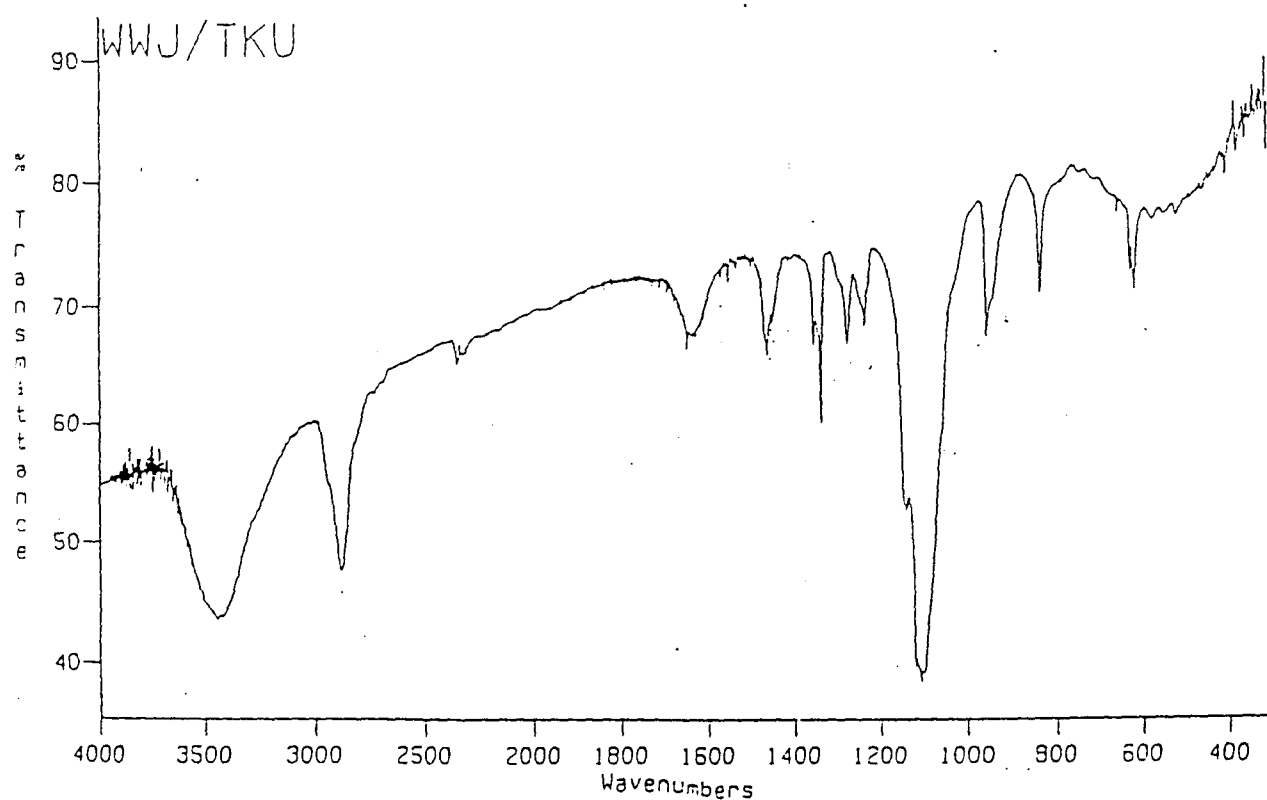


圖 13 . PEO(M.W.= 1.0×10^5)+LiClO₄+2-methoxyethyl ether 的 FT-IR
光譜圖

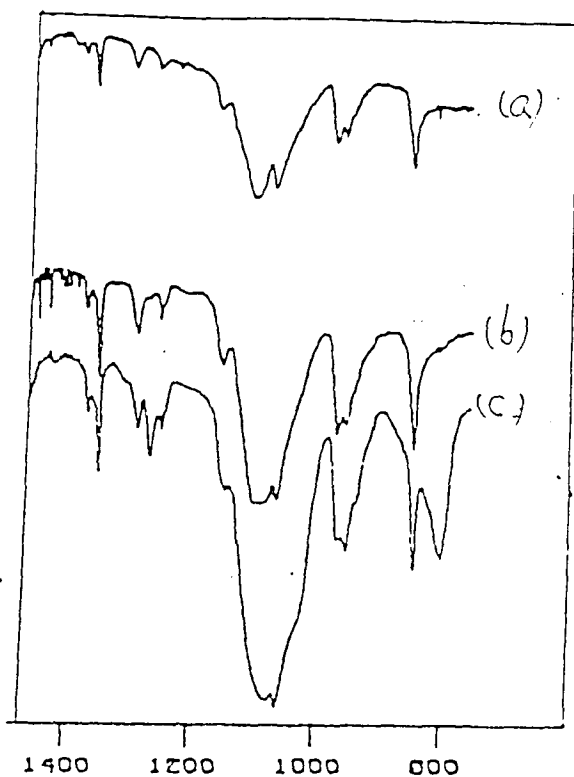


圖 14 . 紅外光譜圖

(a) 純 PEO

(b) PEO+LiClO₄

(c) PEO+LiClO₄+2-methoxyethyl ether

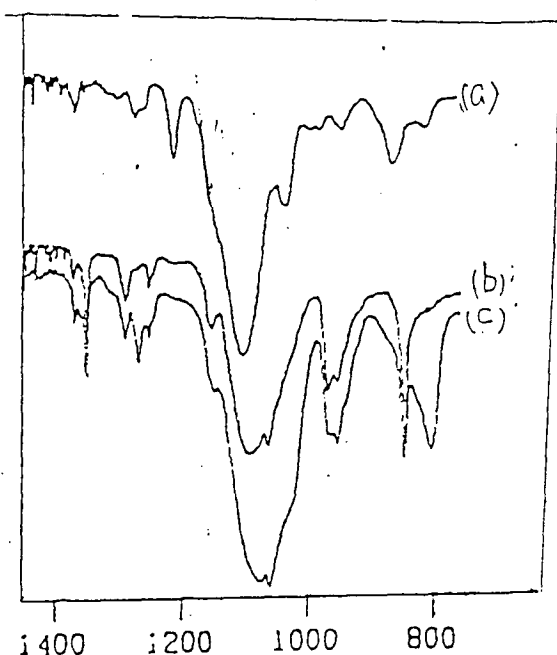


圖 15 . ATR 光譜圖

(a) 2-methoxyethyl ether+LiClO₄

(b) PEO+LiClO₄

(c) PEO+LiClO₄+2-methoxyethyl ether

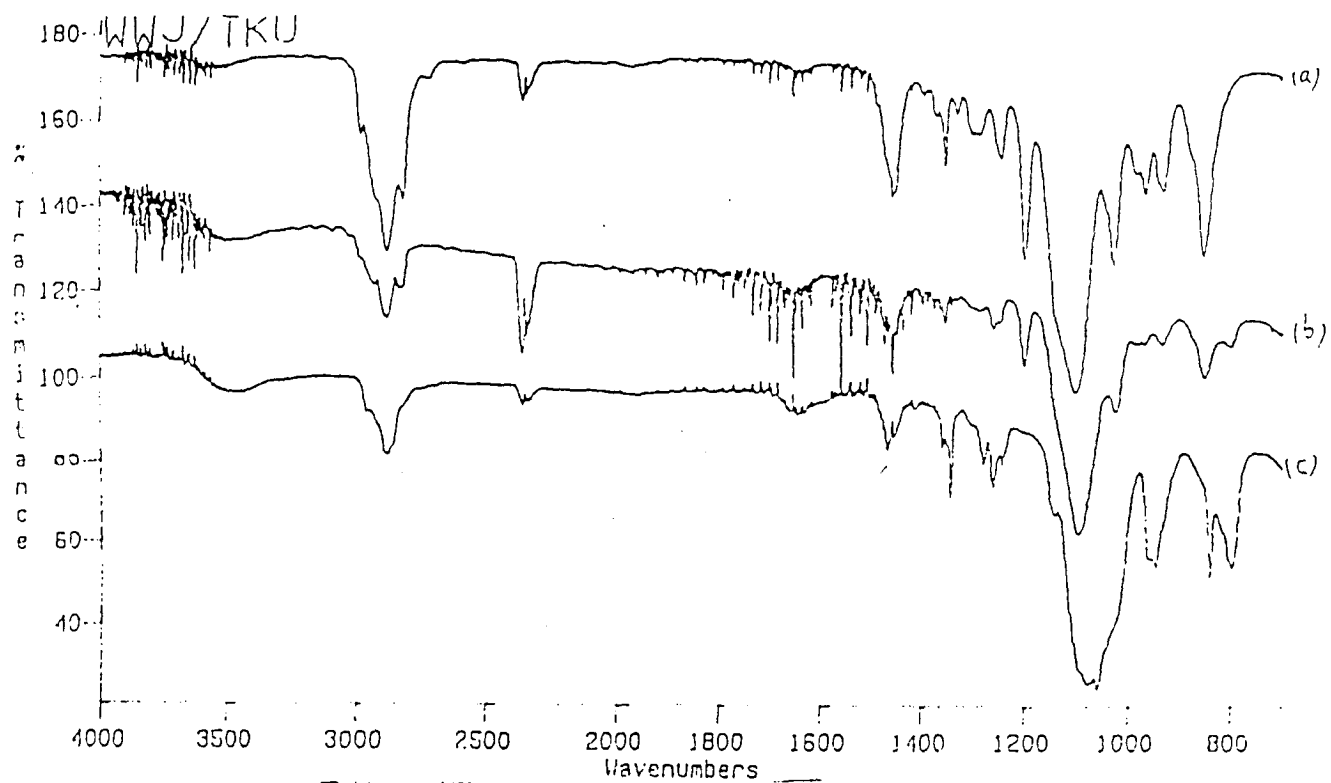


圖 16 . ATR 光譜圖

(a) 2-methoxyethyl ether

(b) 2-methoxyethyl ether+LiClO₄

(c) PEO+LiClO₄+2-methoxyethyl ether

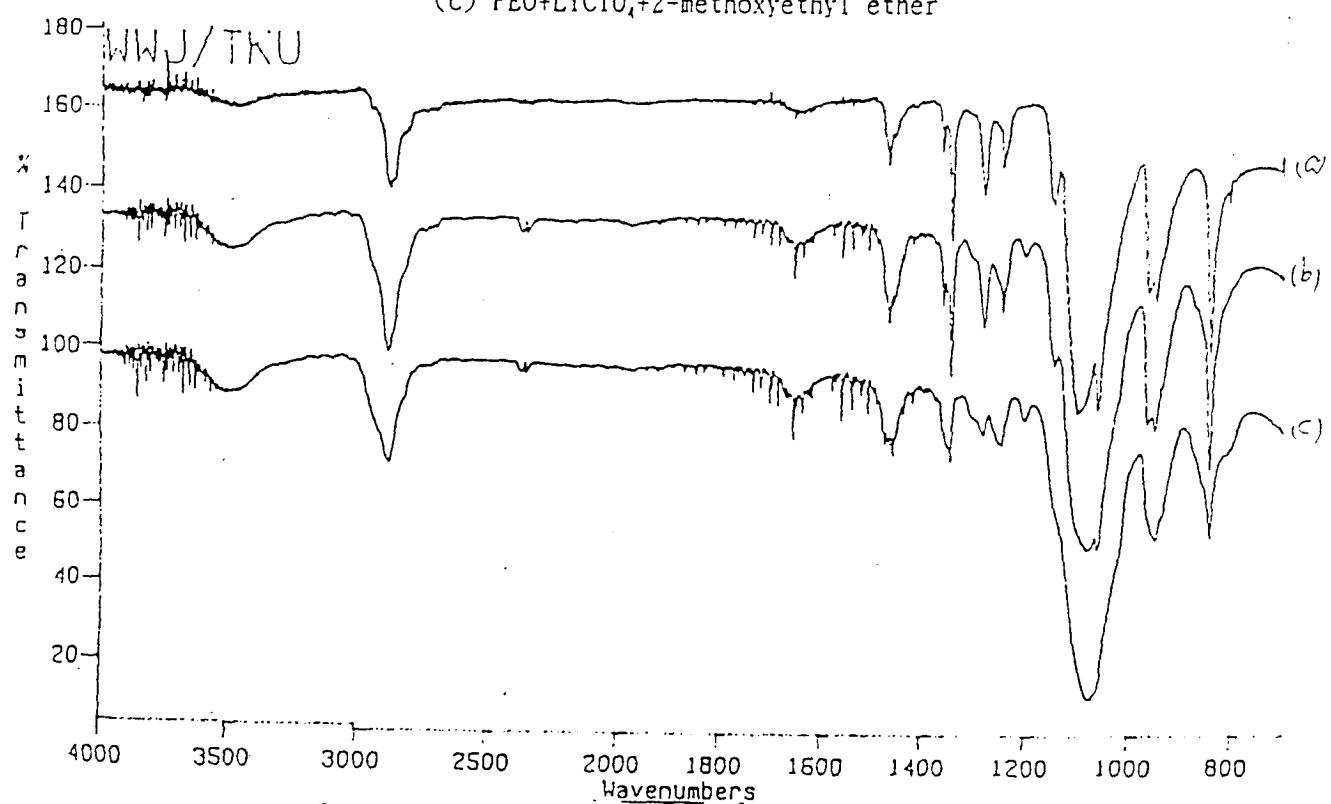


圖 17 . PEO(M.W.= 1.0×10^5)+LiClO₄+2-methoxyethyl ether 的 ATR 光譜圖

(a) PEO之氣:Li'=36:1

(b) PEO之氣:Li'=18:1

(c) PEO之氣:Li'=12:1

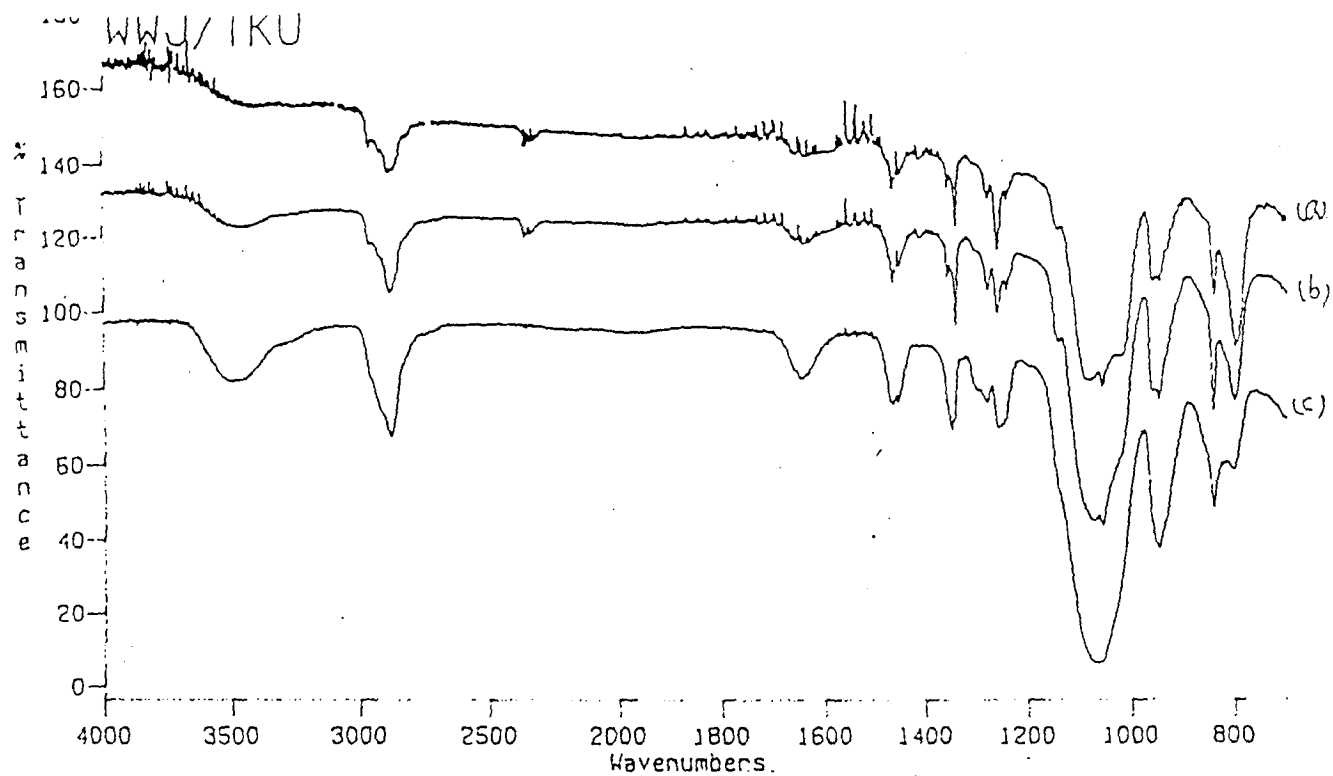


圖 18 . PEO(M.W.= 3.0×10^5)+LiClO₄+2-methoxyethyl ether 的 ATR 光譜圖

- (a) PEO之氧:Li'=36:1
 (b) PEO之氧:Li'=18:1
 (c) PEO之氧:Li'=12:1-

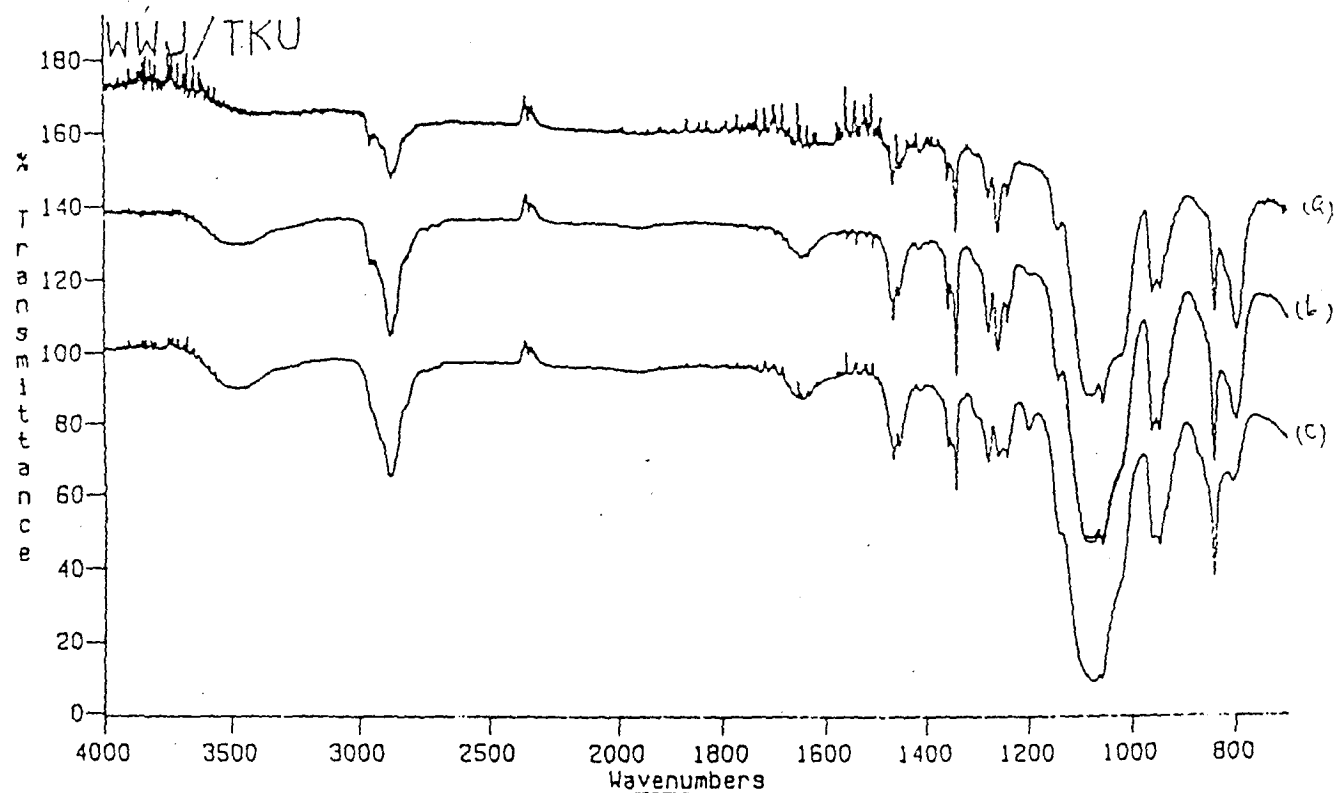


圖 19 . PEO(M.W.= 9.0×10^5)+LiClO₄+2-methoxyethyl ether 的 ATR 光譜圖

- 譜圖
 (a) PEO之氧:Li'=36:1
 (b) PEO之氧:Li'=18:1
 (c) PEO之氧:Li'=12:1

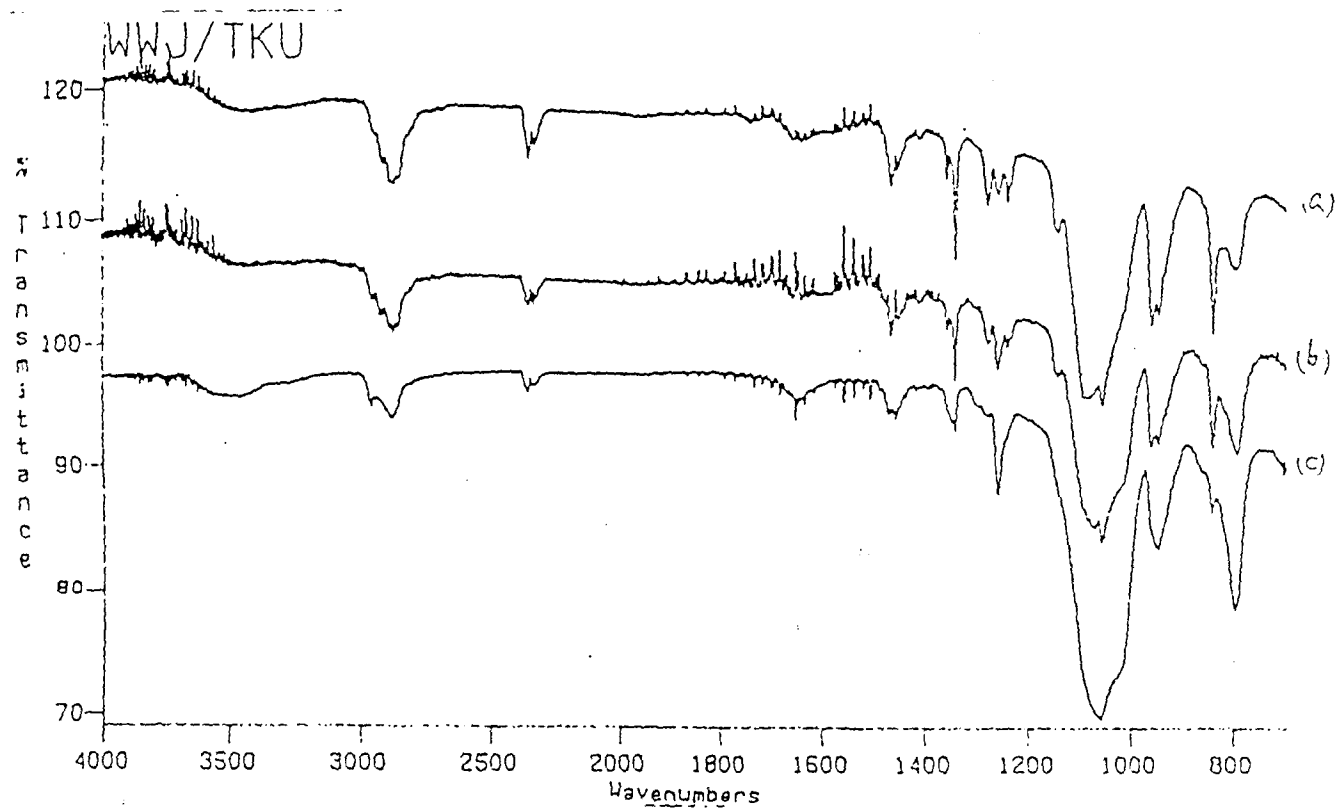


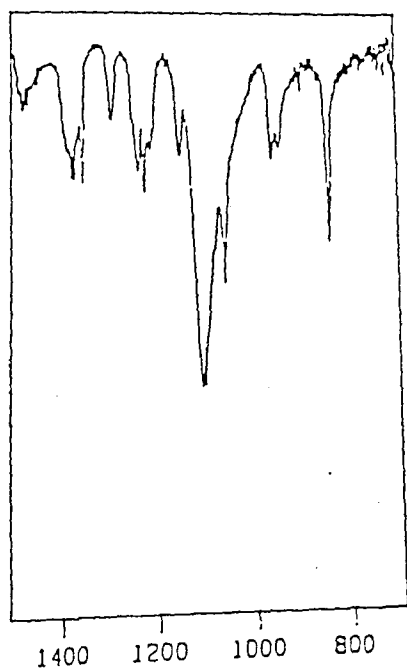
圖 10 . PEO(M.W.= 5.0×10^5)+LiClO₄+2-methoxyethyl ether 的 ATR 光譜圖

譜圖

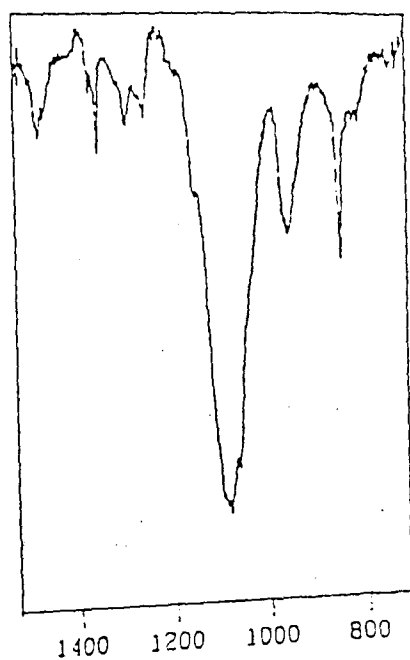
(a) PEO之氧:Li'=36:1

(b) PEO之氧:Li'=18:1

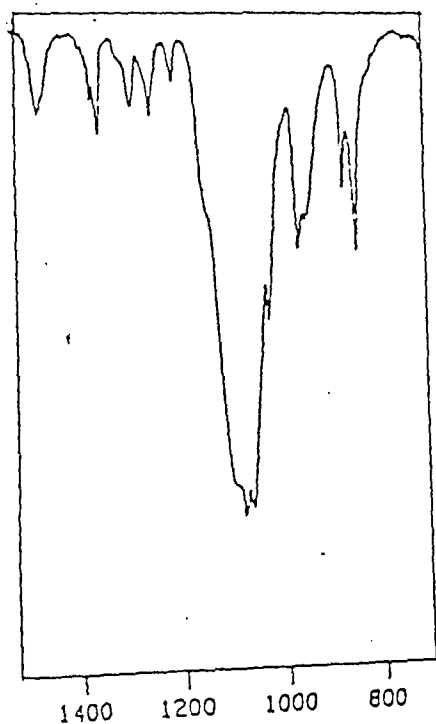
(c) PEO之氧:Li'=12:1



(a)



(b)



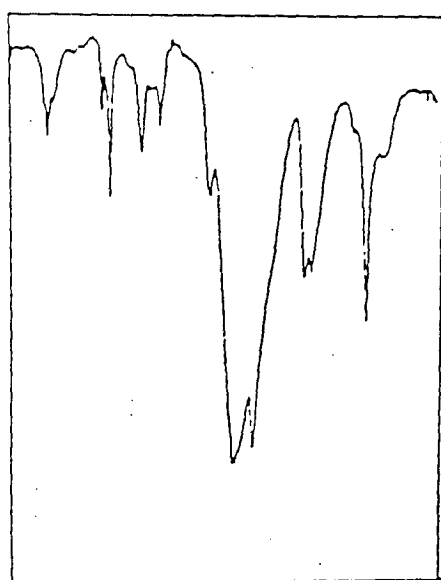
(c)

圖 21 . PEO(M.W.= 1.0×10^5)+LiClO₄+Triethyl glycol dimethyl ether 的 ATR 光譜圖

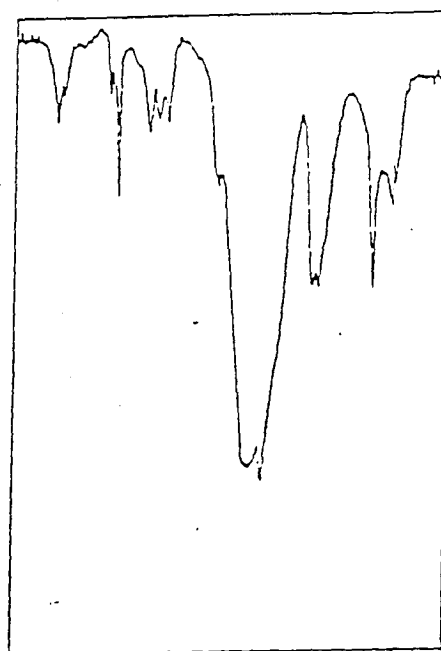
(a) PEO之氧:Li⁺=36:1

(b) PEO之氧:Li⁺=18:1

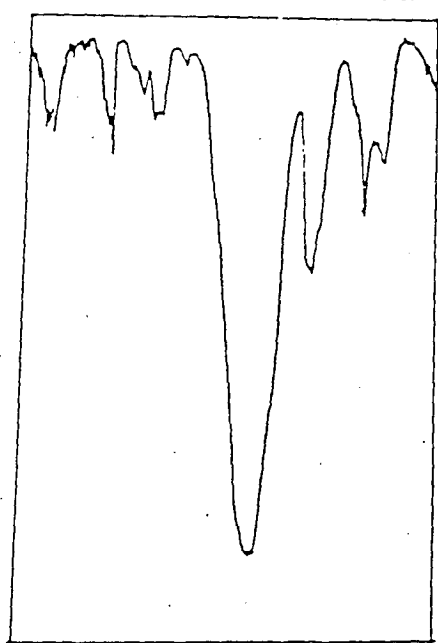
(c) PEO之氧:Li⁺=12:1



(a)



(b)



(c)

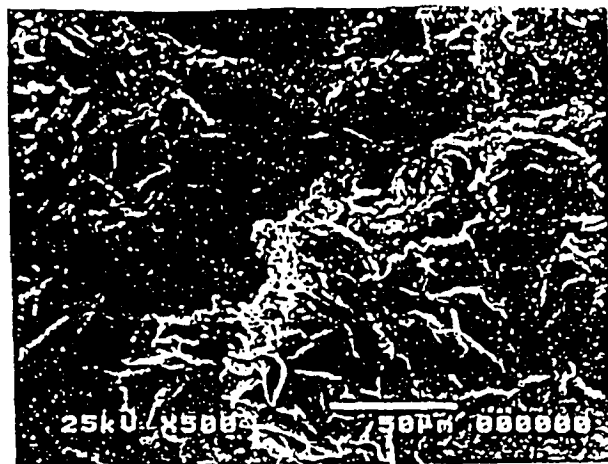
圖 22 . PEO(M.W.= 5.0×10^5)+LiClO₄+Triethyl glycol dimethyl ether 的 ATR 光譜 圖

(a) PEO之氧:Li⁺=36:1

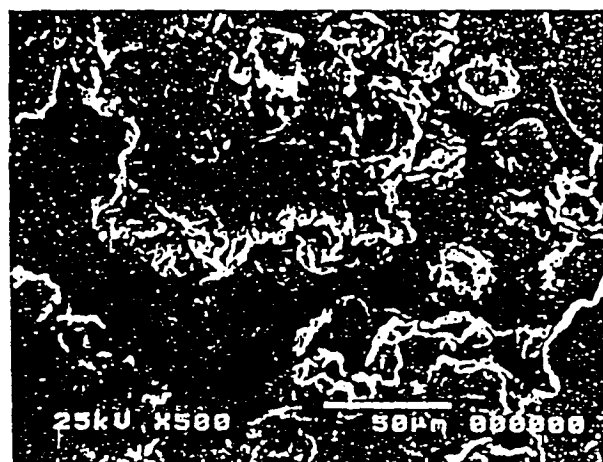
(b) PEO之氧:Li⁺=18:1

(c) PEO之氧:Li⁺=12:1

(a)



(b)



(c)

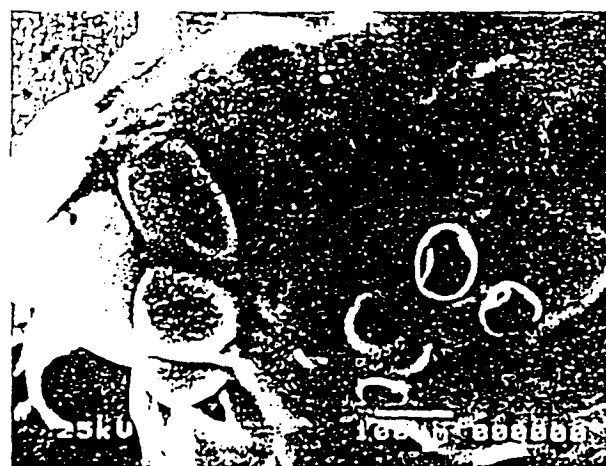


圖 3 . PEO(M.W.= 1.0×10^5)+LiClO₄+2-methoxyethyl ether 的 SEM 圖 .

(a) PEO之氧 : Li'=36:1

(b) PEO之氧 : Li'=18:1

(c) PEO之氧 : Li'=12:1

2.48ppm 的吸收峰，則為產物一級胺上氫核的吸收，也是有明顯往低磁場方向位移。

再從 ^{13}C -NMR 光譜觀察，在反應前(圖 8)，二乙基三胺的兩組二級碳核的吸收值各為 41.6 及 52.57ppm，反應後(圖 9)，則分別位移到 32.98 及 54.97ppm，除此之外，在 215.49ppm 的位置上，出現一個微小且不明顯的吸收峰，這應該是產物上銜接氮原子和兩個硫原子中的四級碳之吸收峰。

由核磁共振光譜的結果推測，反應物二硫化硫是接在二乙基三胺的二級胺上，而成為一個對稱的分子結構，這樣的結果所造成的原因，可能是因為二級胺的 pKb 值比一級胺的 pKb 值要來的小，換句話說，就是二級胺要比一級胺的鹼性大，而反應的過程中，都是在鹼性的環境下進行，所以二硫化碳會比較容易攻擊二乙基三胺上的二級胺，因此才造成這樣一個對稱的產物。

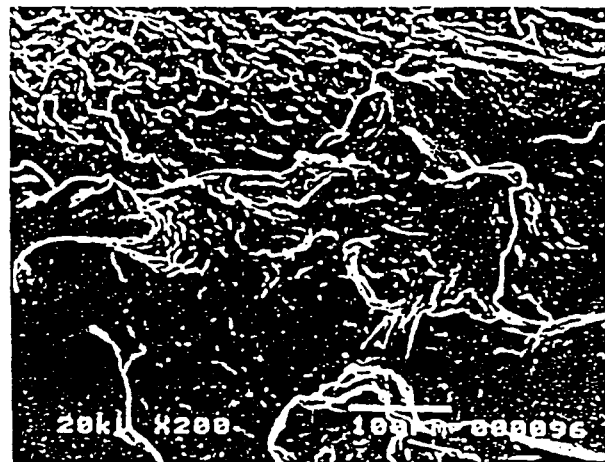
(二)螯合性環氧樹脂粉末(chelating powder)之鑑定

以二硫代胺基甲酸鈉做為鏈延長劑，與液狀之環氧樹脂($\text{ew}=188$)進行鏈延長反應，利用鏈延劑末端基的一級胺，與環氧樹脂末端的環氧基進行開環反

(a)



(b)



(c)

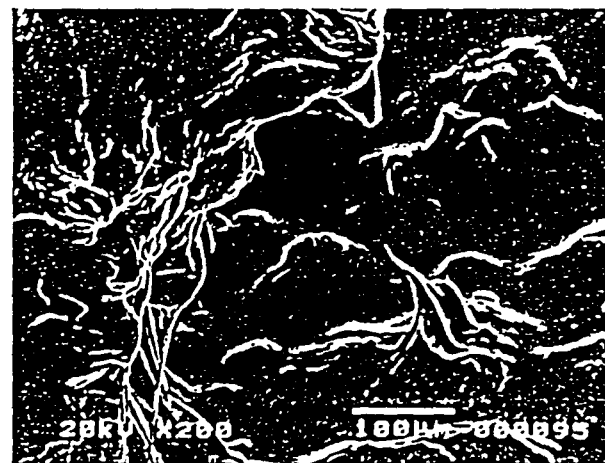


圖 24 . PEO(M.W.= 3.0×10^5)+LiClO₄+2-methoxyethyl ether 的 SEM 圖

(a) PEO之氧 : Li'=36:1

(b) PEO之氧 : Li'=18:1

(c) PEO之氧 : Li'=12:1

(a)



(b)



(c)



圖 25 . PEO(M.W.= 9.0×10^5)+LiClO₄+2-methoxyethyl ether 的 SEM 圖

(a) PEO之氧 : Li'=36:1

(b) PEO之氧 : Li'=18:1

(c) PEO之氧 : Li'=12:1

(a)



(b)



(c)

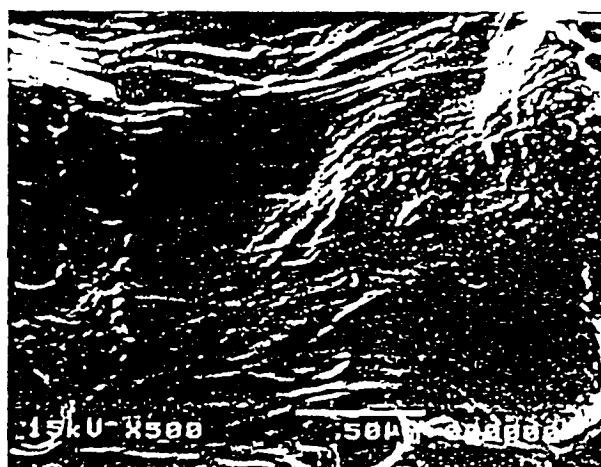


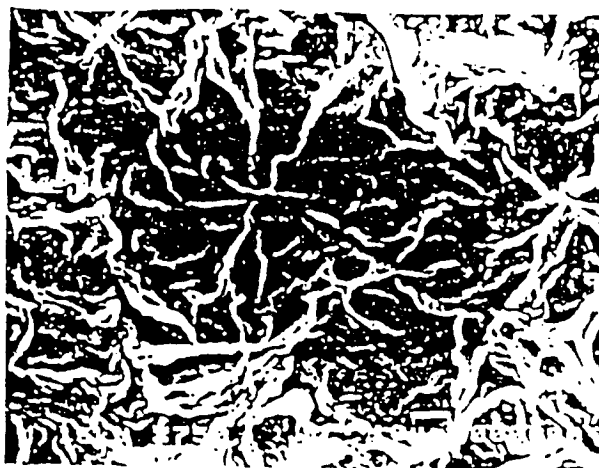
圖 26 . PEO(M.W.= 5.0×10^6)+LiClO₄+2-methoxyethyl ether 的 SEM 圖

(a) PEO之氧:Li⁺=36:1

(b) PEO之氧:Li⁺=18:1

(c) PEO之氧:Li⁺=12:1

(c)



(b)



(c)

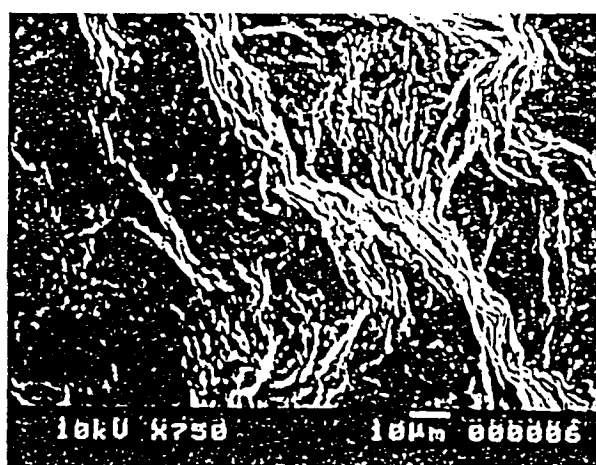


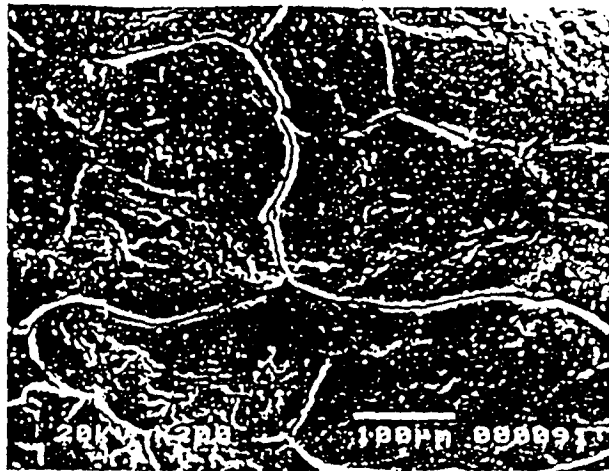
圖 27 . PEO(M.W.= 1.0×10^5)+LiClO₄+Triethylene glycol dimethyl ether 的 SEM 圖

(a) PEO之氧:Li⁺=36:1

(b) PEO之氧:Li⁺=18:1

(c) PEO之氧:Li⁺=12:1

(a)



(b)



(c)

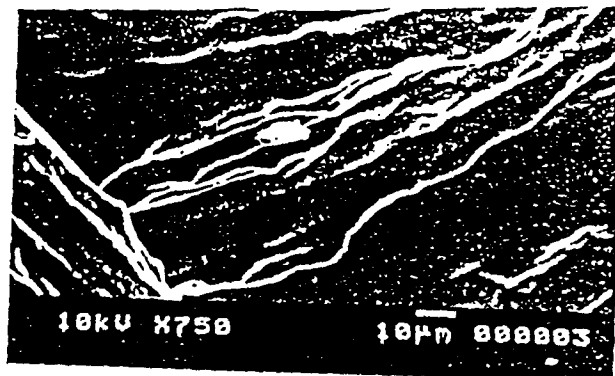
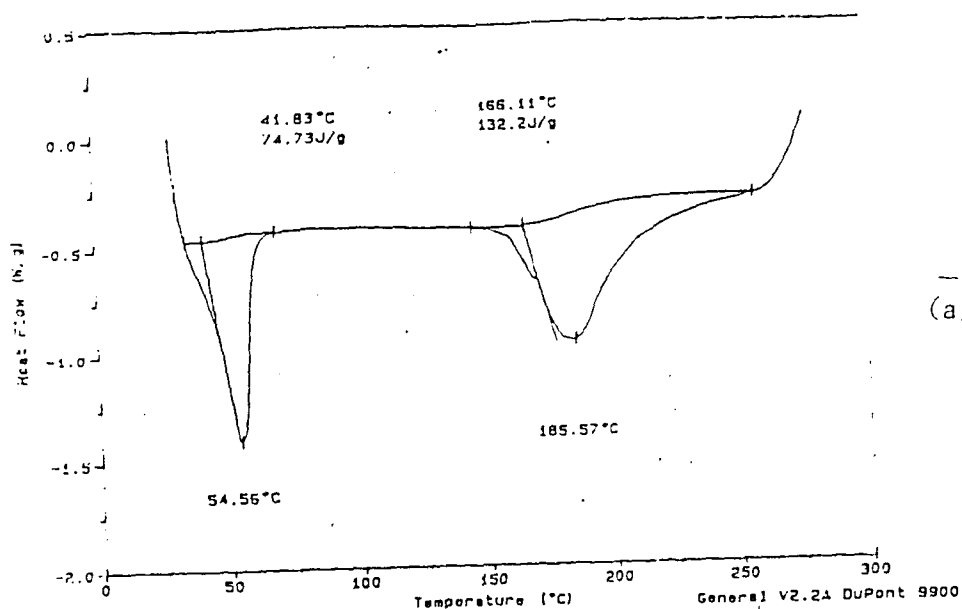


圖 28 . PEO(M.W.= 5.0×10^5)+LiClO₄+Triethylene glycol dimethyl ether 的 SEM 圖

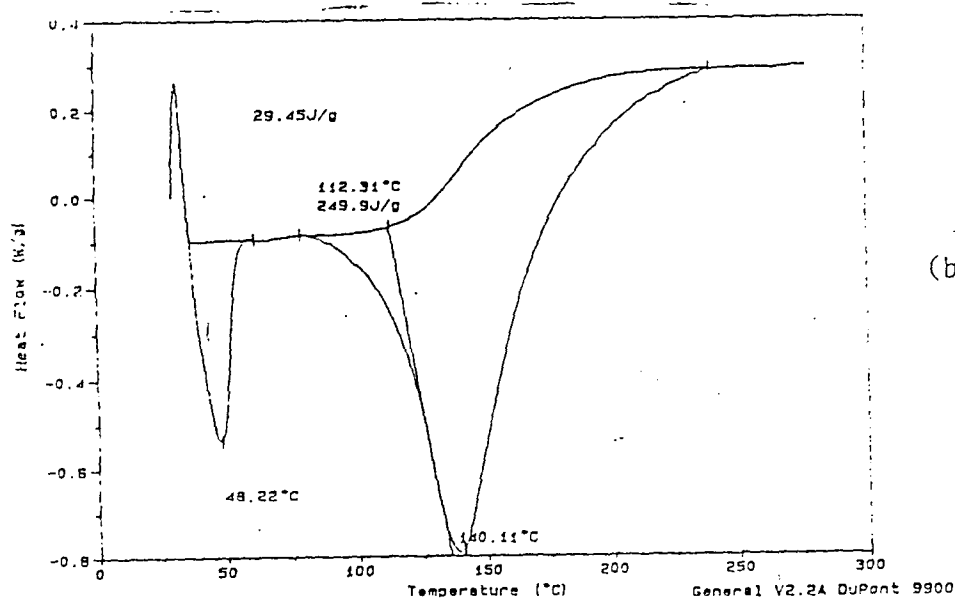
(a) PEO之氧:Li'=36:1

(b) PEO之氧:Li'=18:1

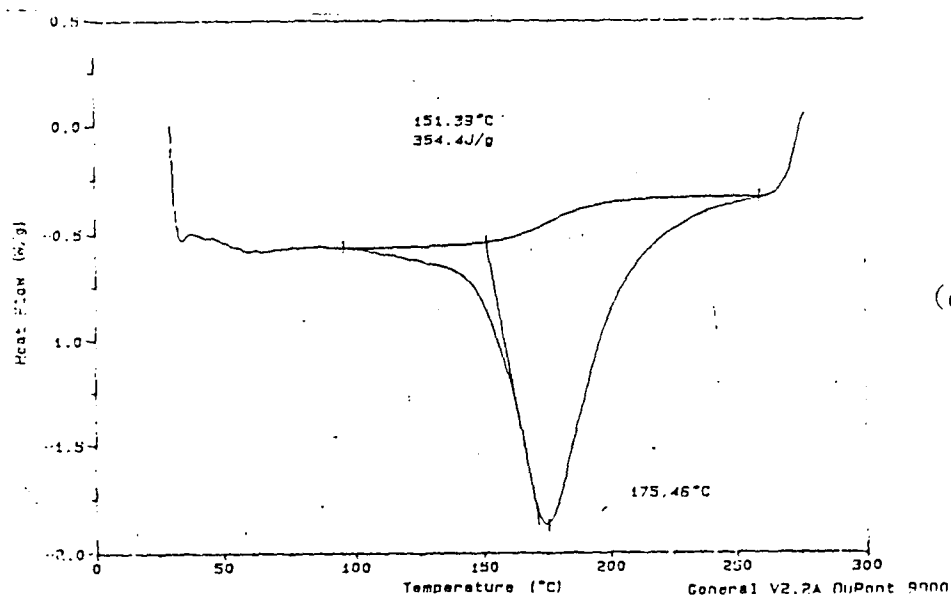
(c) PEO之氧:Li'=12:1



(a) PEO之氧:Li'=36:1

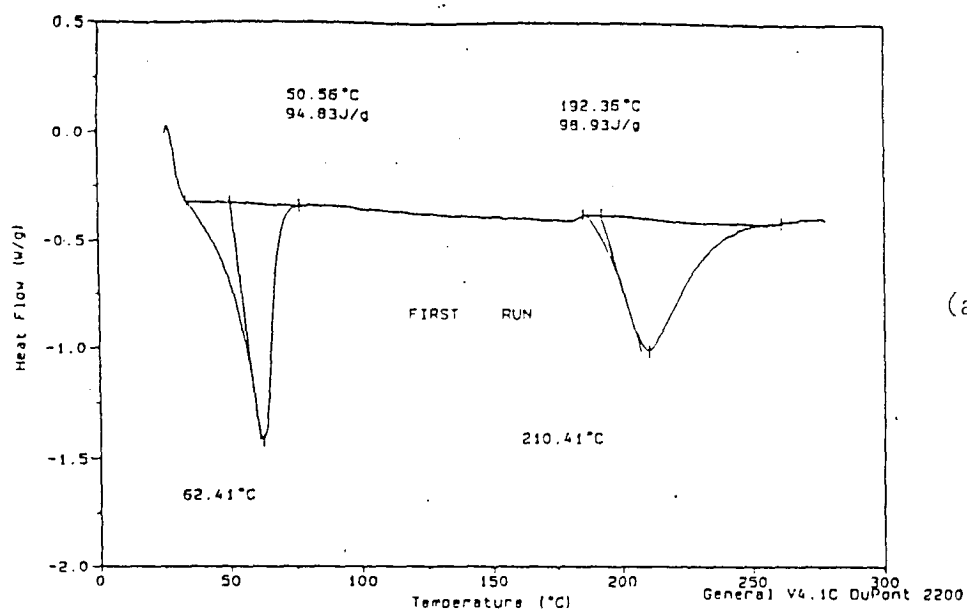


(b) PEO之氧:Li'=18:1

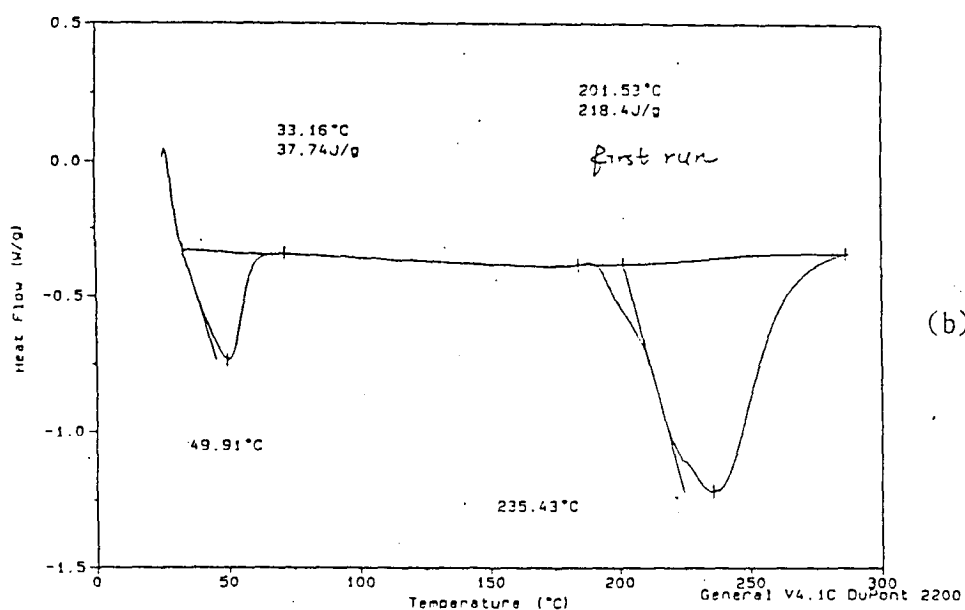


(c) PEO之氧:Li'=12:1

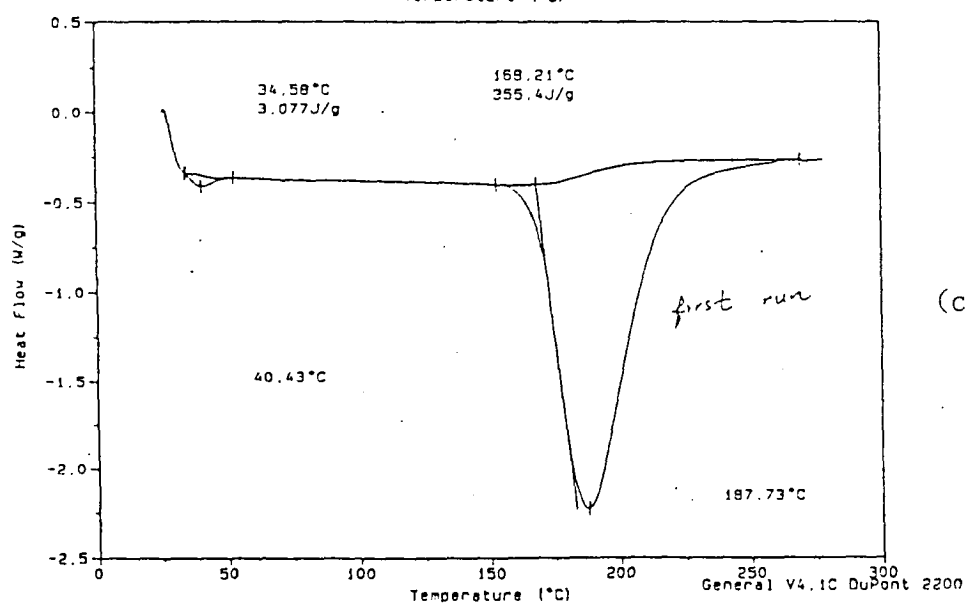
图 29 . PEO(M.W.= 1.0×10^5)+LiClO₄+2-methoxyethyl ether 的 DSC 图



(a) PEO之氧:Li'=36:1

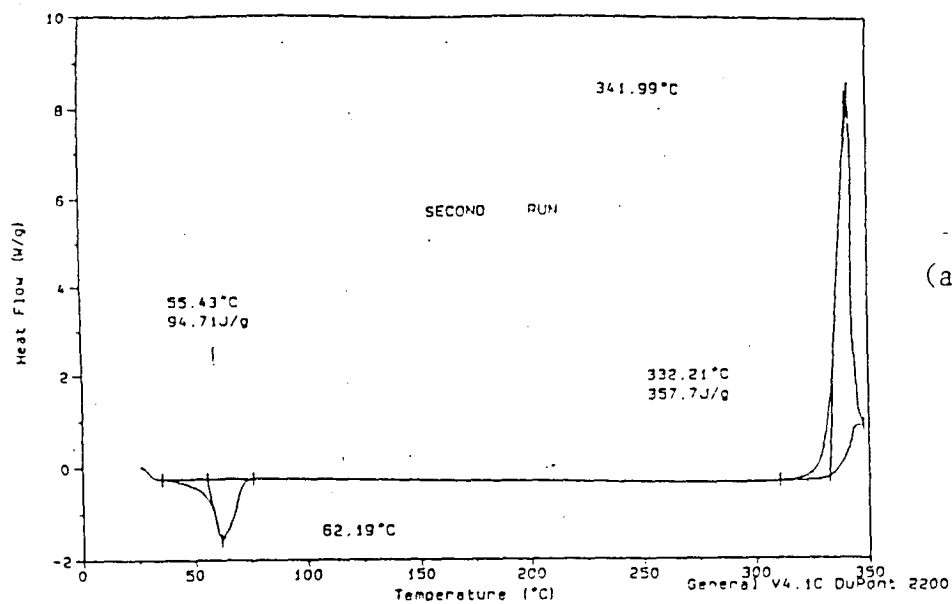


(b) PEO之氧:Li'=18:1

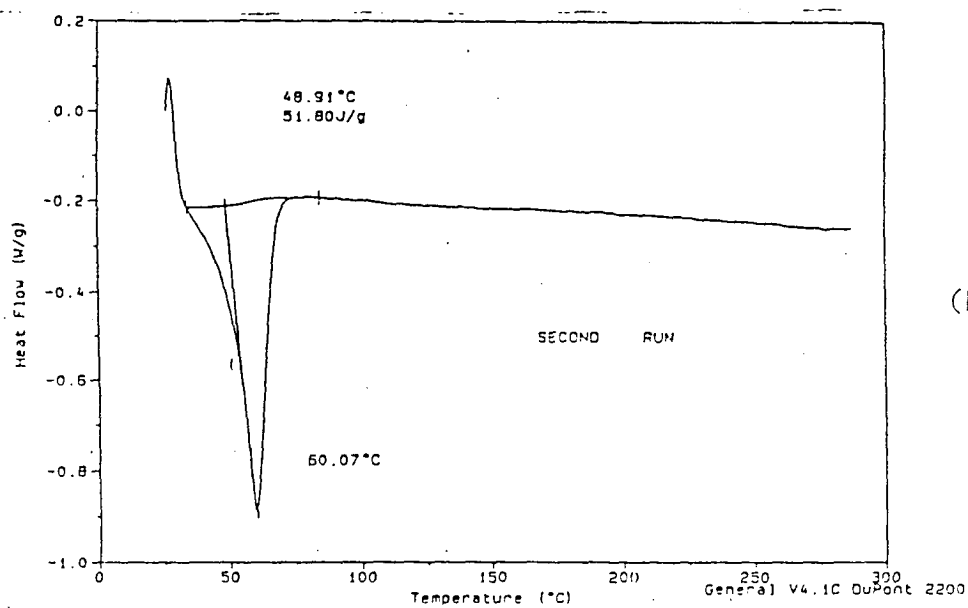


(c) PEO之氧:Li'=12:1

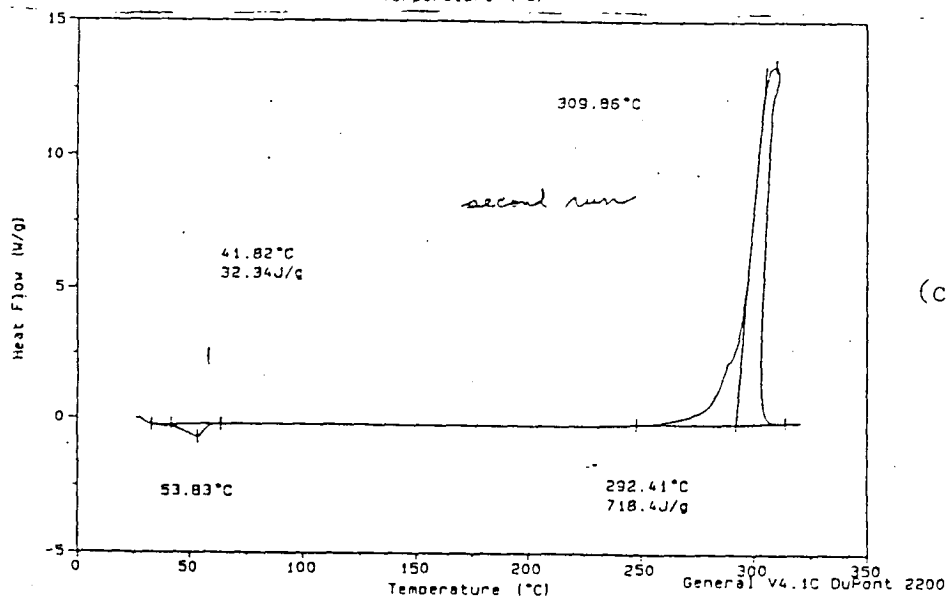
圖 30 . PEO(M.W.= 3.0×10^5)+LiClO₄+2-methoxyethyl ether 的 First Run DSC 圖



(a) PEO之氧 : Li'=36:1

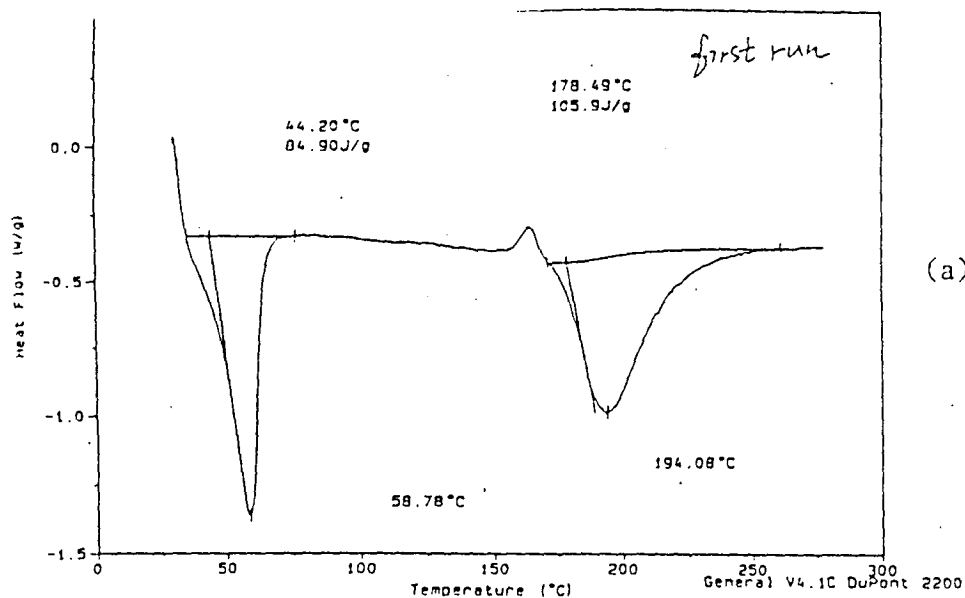


(b) PEO之氧 : Li'=18:1

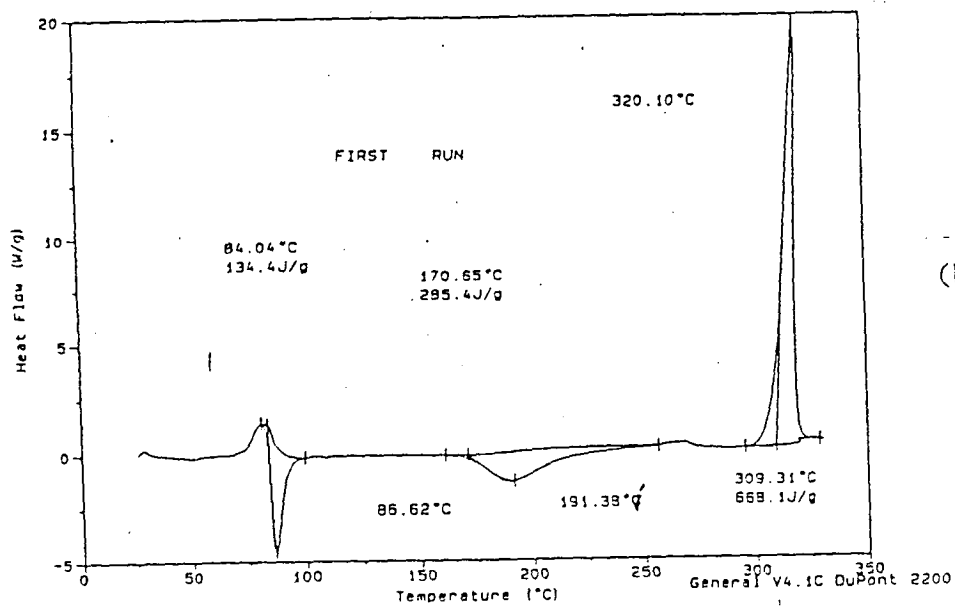


(c) PEO之氧 : Li'=12:1

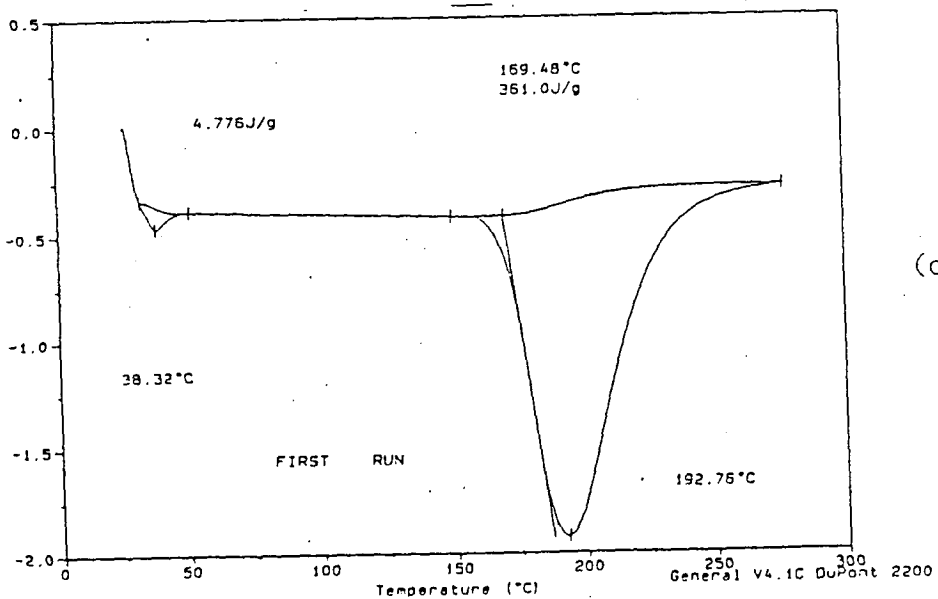
圖 31 PEO(M.W.= 3.0×10^5)+LiClO₄+2-methoxyethyl ether 的 Second Run DSC 圖



(a) PEO之氧 : Li'=36:1

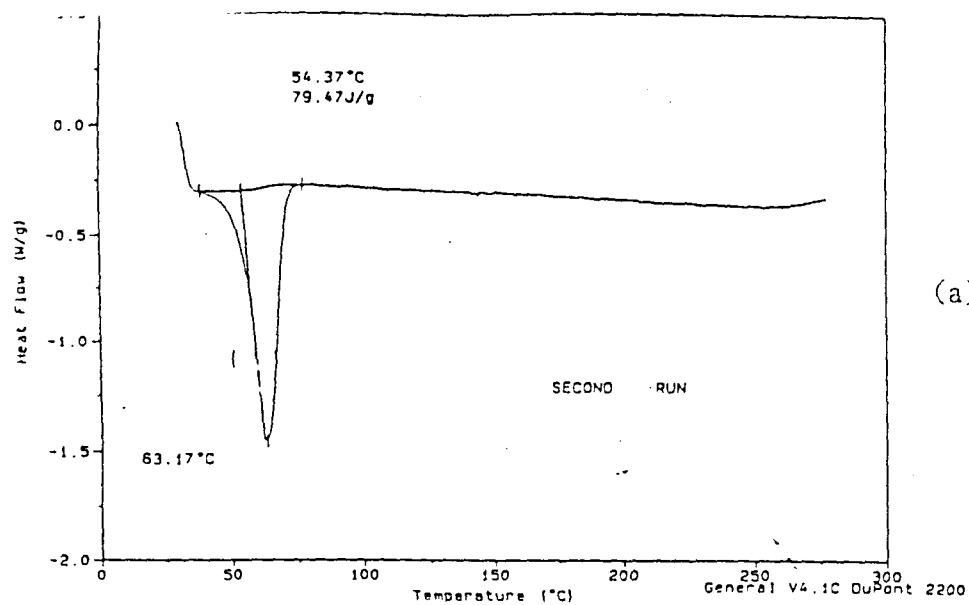


(b) PEO之氧 : Li'=18:1

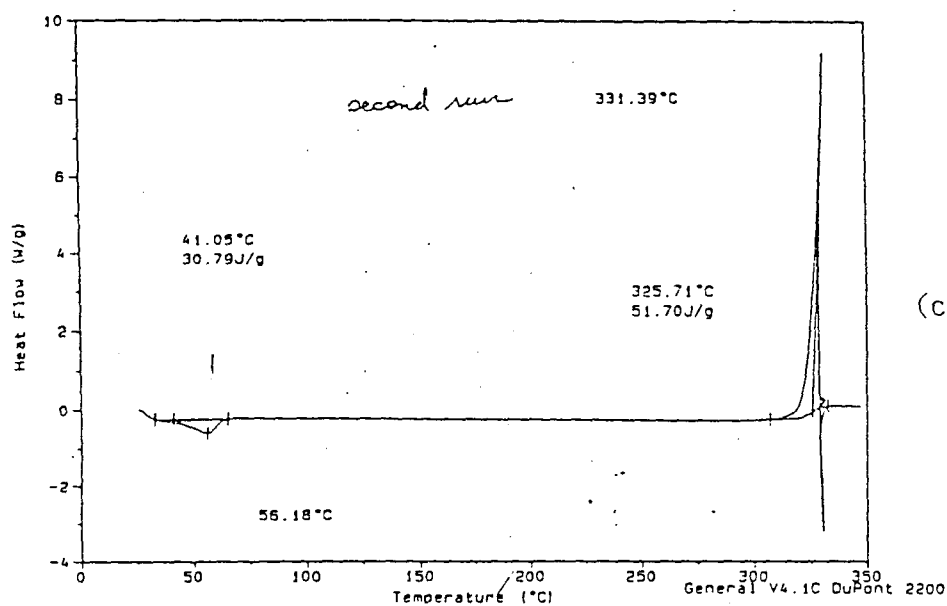


(c) PEO之氧 : Li'=12:1

圖 32 . PEO(M.W.= 9.0×10^5)+LiClO₄+2-methoxyethyl ether 的 First Run DSC 圖



(a) PEO之氧 : Li'=36:1

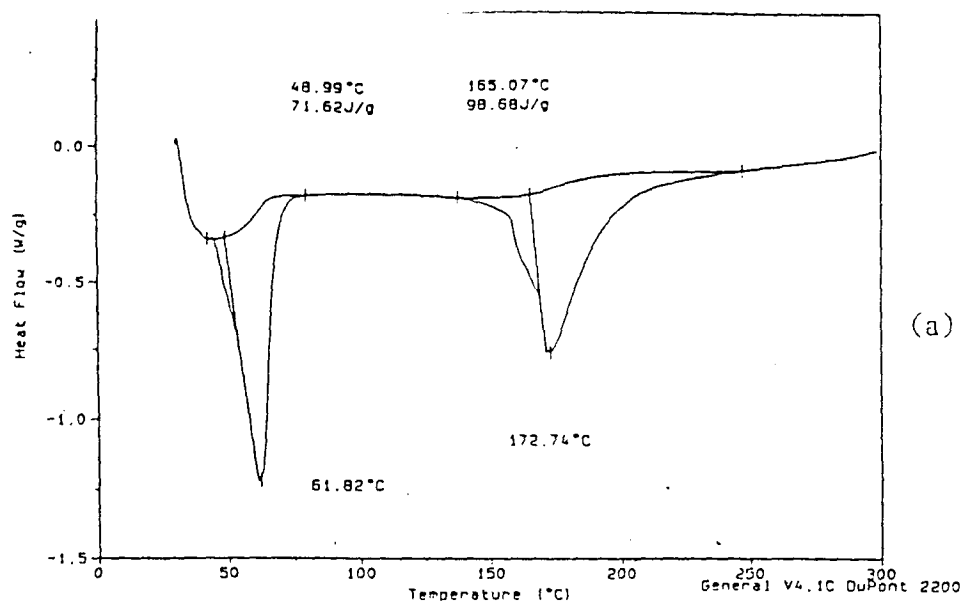


(c) PEO之氧 : Li'=12:1

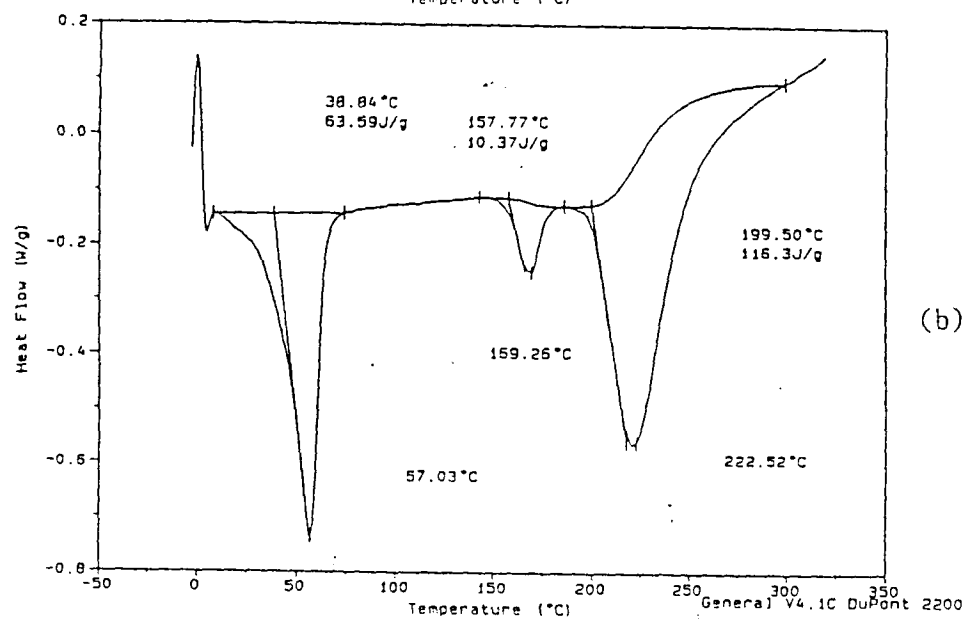
33 . PEO(M.W.= 9.0×10^5)+LiClO₄+2-methoxyethyl ether 的 Second Run DSC

應。從反應前後的紅外線光譜圖觀察，(圖 10)及(圖 11)分別為未反應之環氧樹脂與進行鏈延長反應後的紅外線光譜圖，結果發現，環氧樹脂上的環氧基吸收峰 914cm^{-1} ，經鏈延長反應後，環氧基吸收峰已經減小或接近消失的現象，這個結果說明，環氧基受到胺的攻擊而開環，另外在圖譜上，發現一個新的吸收峰 1663cm^{-1} 出現，經由比較未反應的二硫化碳紅外線光譜(圖 12)得知， 1660cm^{-1} 為 $\text{C}=\text{S}$ 的吸收峰，此吸收值與螯合性環氧樹脂上的 $\text{C}=\text{S}$ 有一個小小的位移，是因為鈉鹽所造成的結果，從這樣的結果得知，我們可以確定實驗所需的螯合性環氧樹脂已經反應完成，而且從光譜也得到證實。

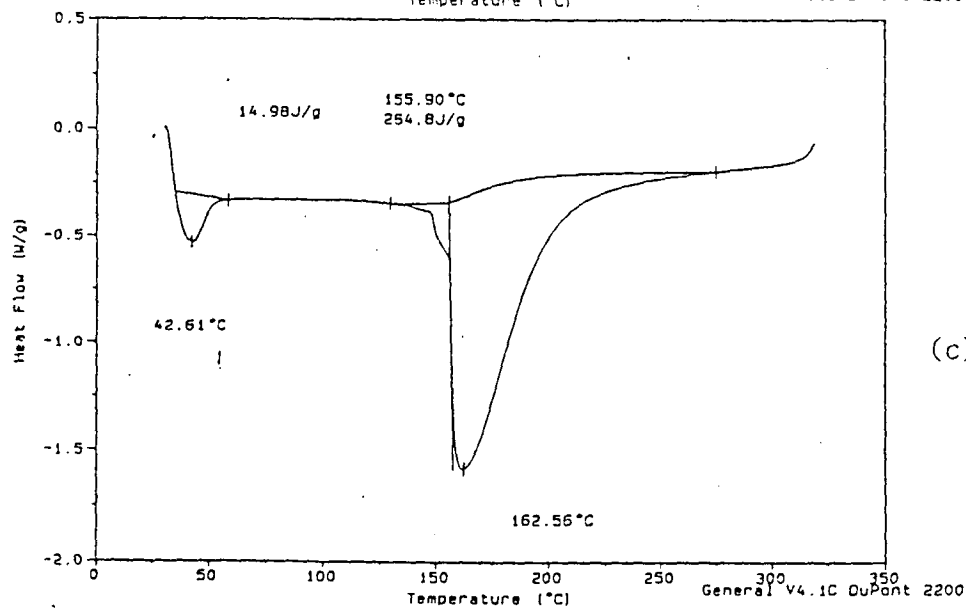
此外，我們也將吸附 Cu^{2+} 後，所得到含有銅離子的螯合性環氧樹脂做一紅外線光譜圖(圖 13)，結果發現圖譜並沒有什麼改變，這個原因是因為螯合性環氧樹脂中鈉離子被銅離子所置換，所以在圖譜上才沒有明顯的改變。但是，我們再將吸附後，含有銅離子的螯合性環氧樹脂經過 1M 的鹽酸酸洗後，經由紅外線光譜(圖 14)發現，原本在 1663cm^{-1} 吸收峰，有明顯的不同，本來是較為尖銳而且只有一個吸收峰，而變成為比較平緩且有多重的吸收峰。從這一個結果可以間接得證明 1663cm^{-1} 為 $\text{C}=\text{S}$ 之官能基吸收峰，而且



(a) PEO之氧:Li'=36:1

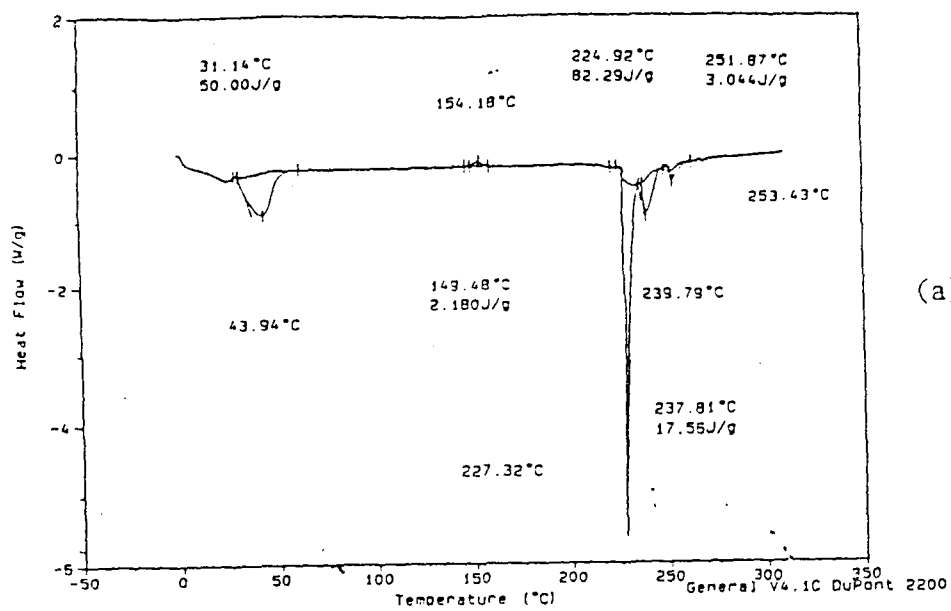


(b) PEO之氧:Li'=18:1

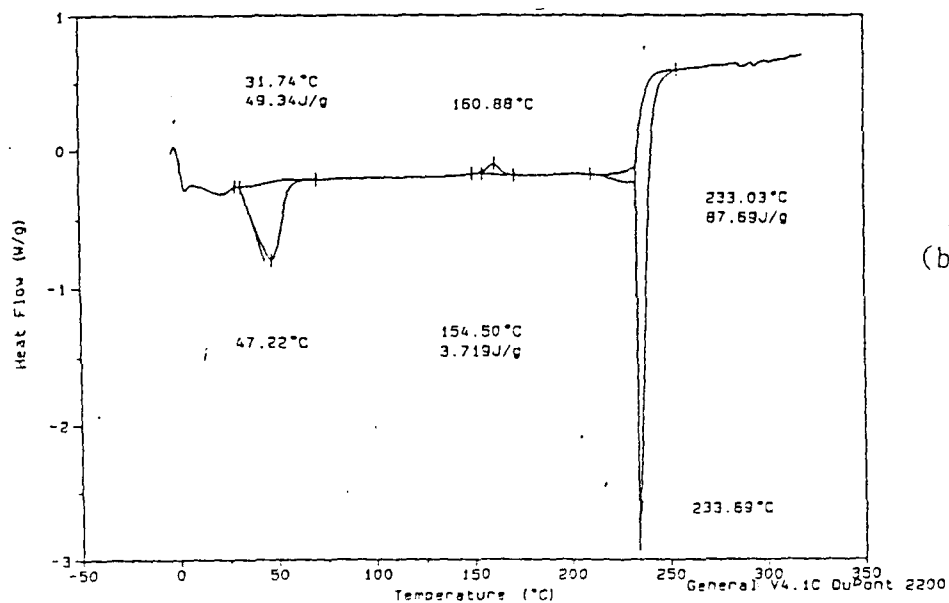


(c) PEO之氧:Li'=12:1

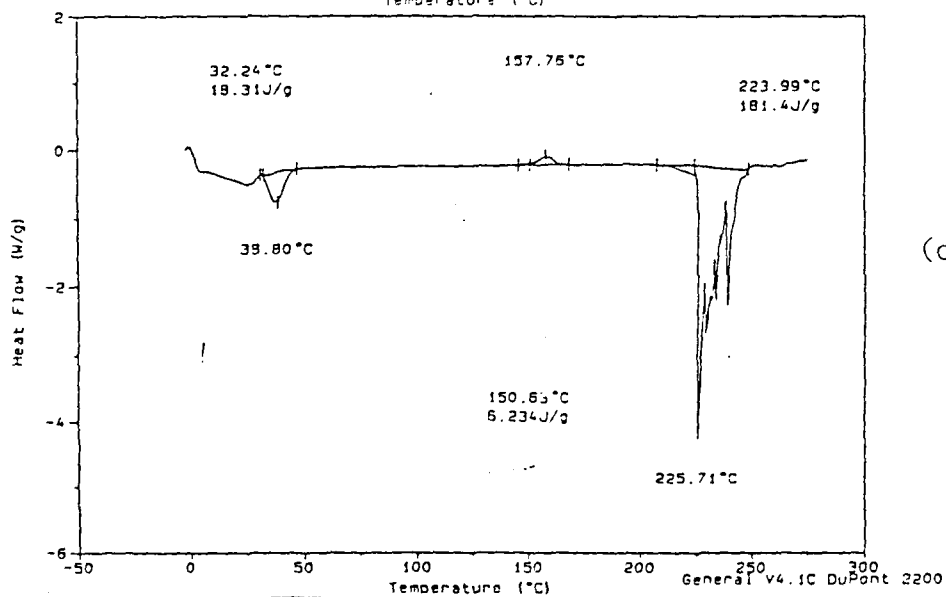
圖 34 . PEO(M.W.= 5.0×10^6)+LiClO₄+2-methoxyethyl ether 的 DSC 圖



(a) PEO之氧 : Li'=36:1

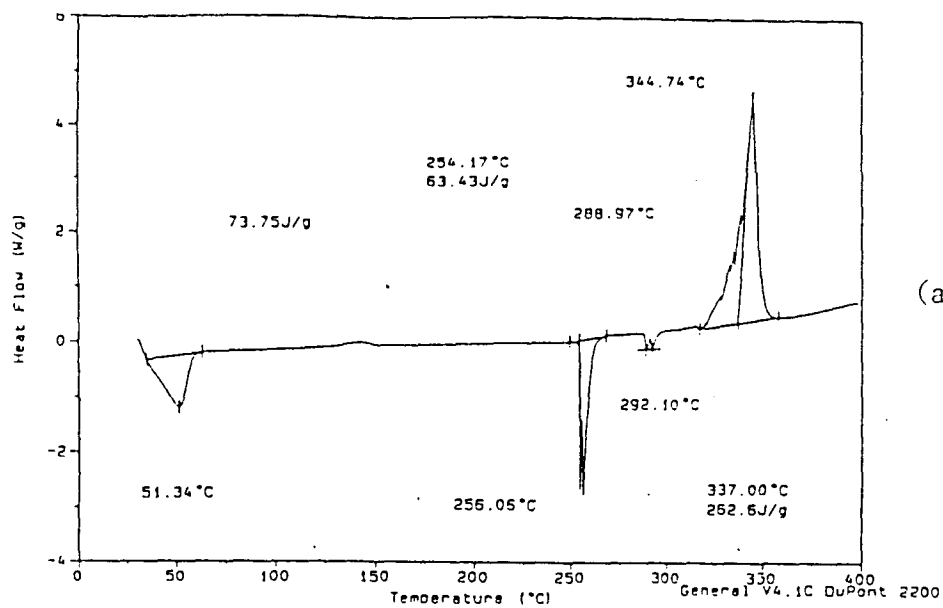


(b) PEO之氧 : Li'=18:1

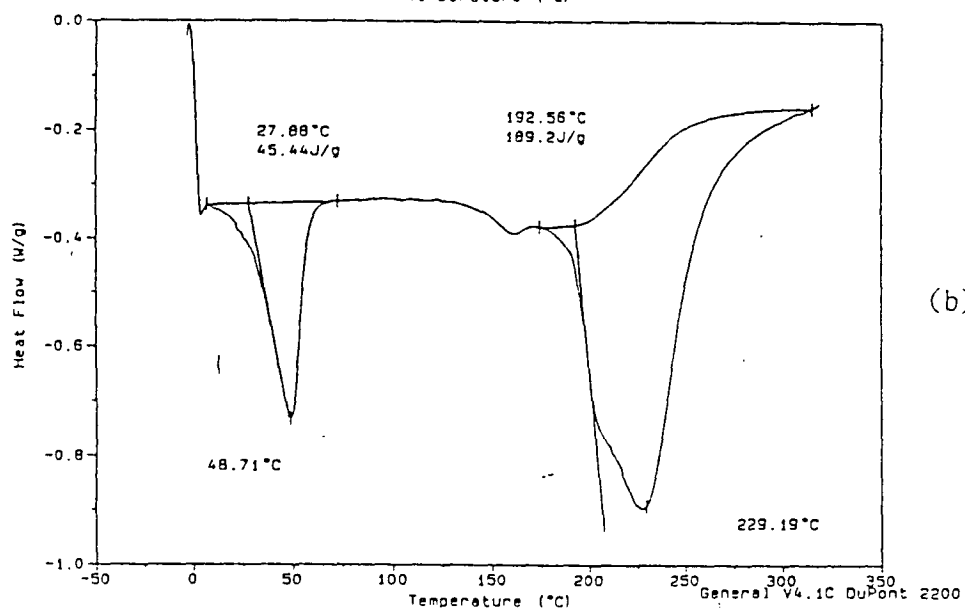


(c) PEO之氧 : Li'=12:1

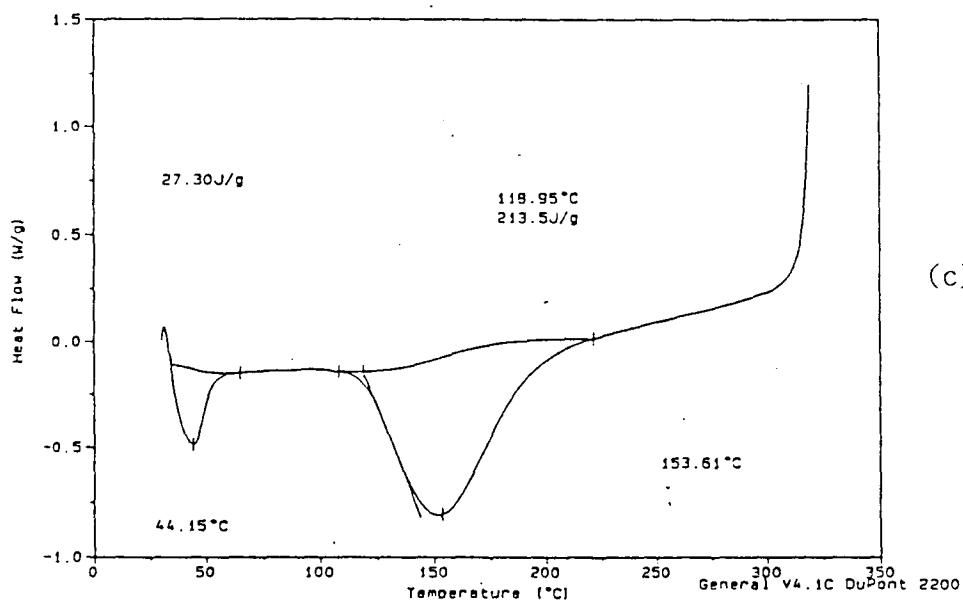
圖 35 . PEO(M.W.= 1.0×10^5)+LiClO₄+Triethyl glycol dimethyl ether
的 DSC 圖



(a) PEO之氧:Li⁺=30:1

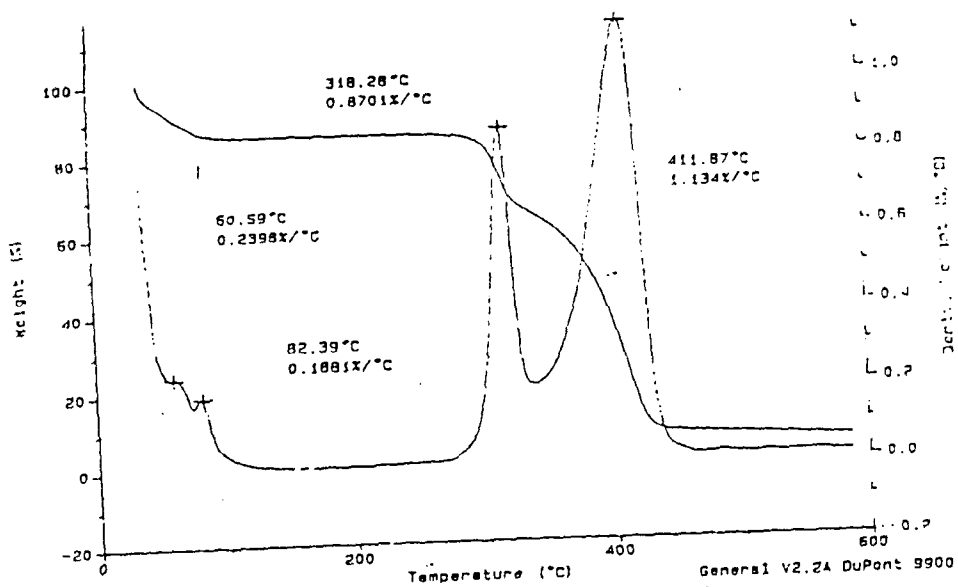


(b) PEO之氧:Li⁺=18:1

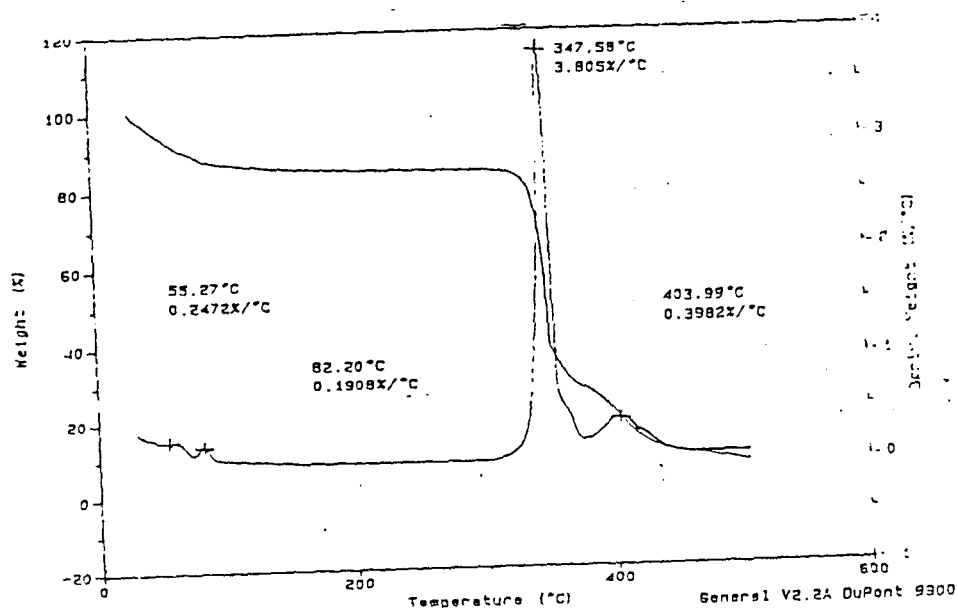


(c) PEO之氧:Li⁺=12:1

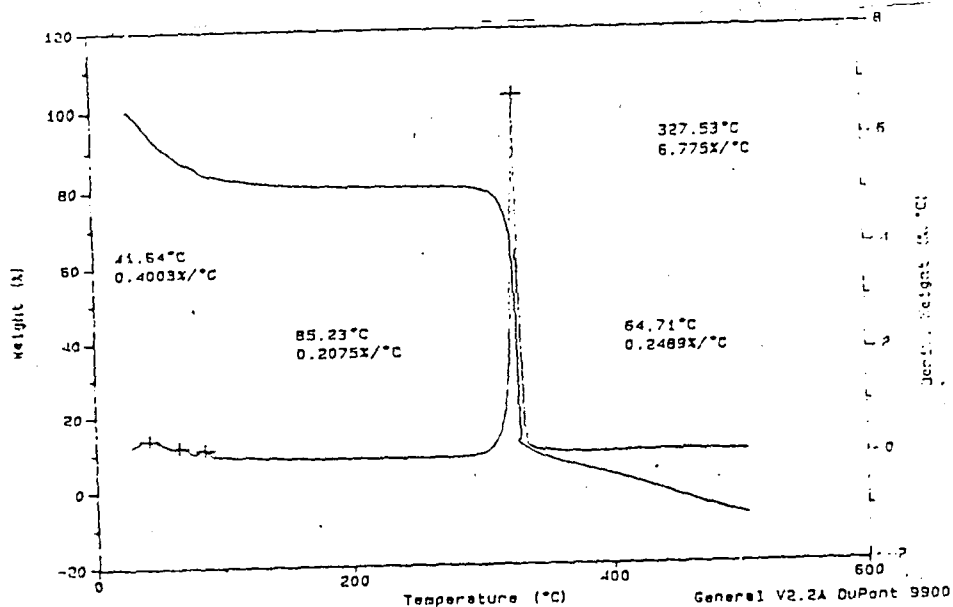
圖 36 . PEO(M.W.= 5.0×10^6)+LiClO₄+Triethyl glycol dimethyl ether
的 DSC 圖



(a) PEO之氧:Li'=36:1

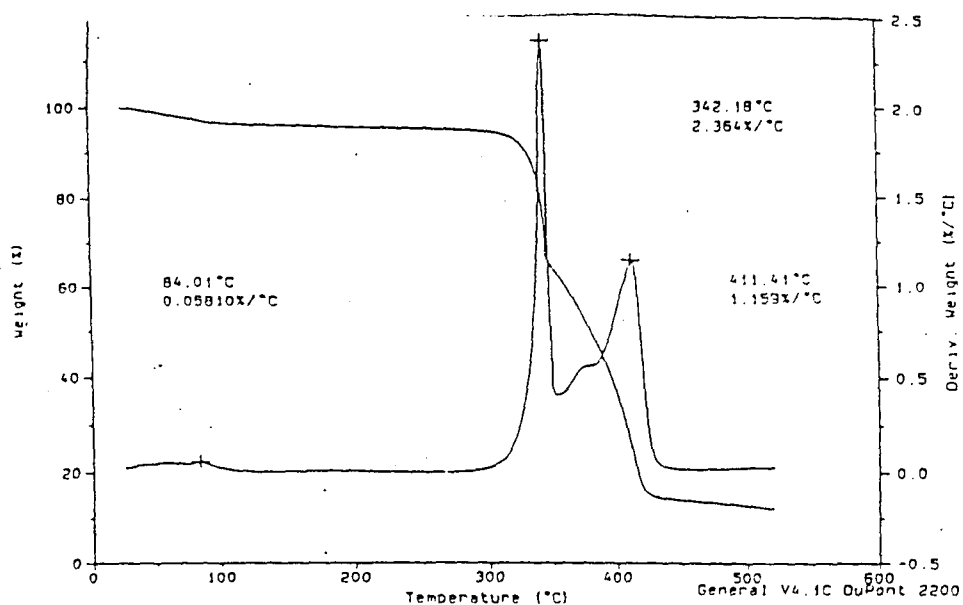


(b) PEO之氧:Li'=18:1

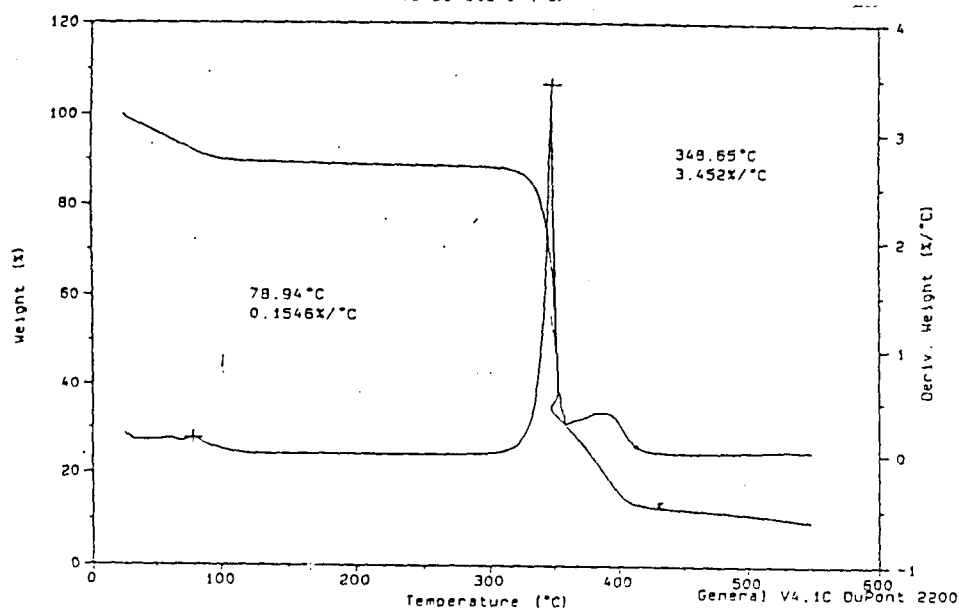


(c) PEO之氧:Li'=12:1

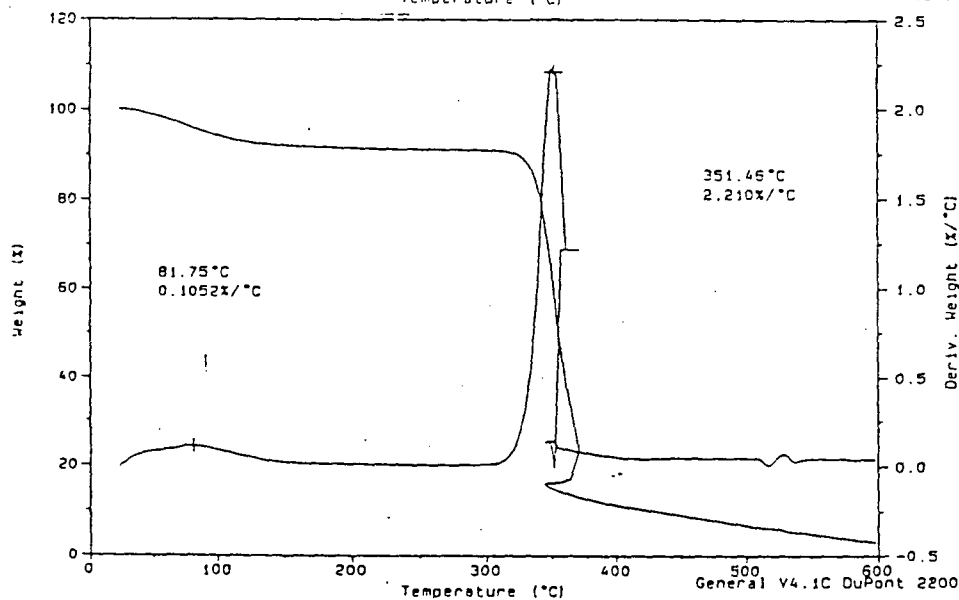
圖 37 . PEO(M.W.= 1.0×10^5)+LiClO₄+2-methoxyethyl ether 的 TGA 圖



(a) PEO之氧:Li'=36:1

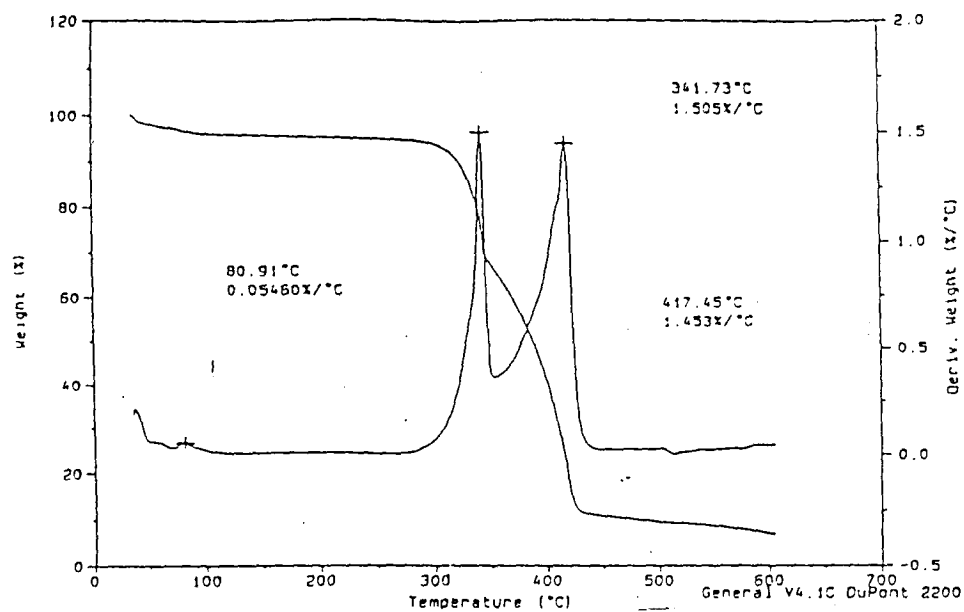


(b) PEO之氧:Li'=18:1

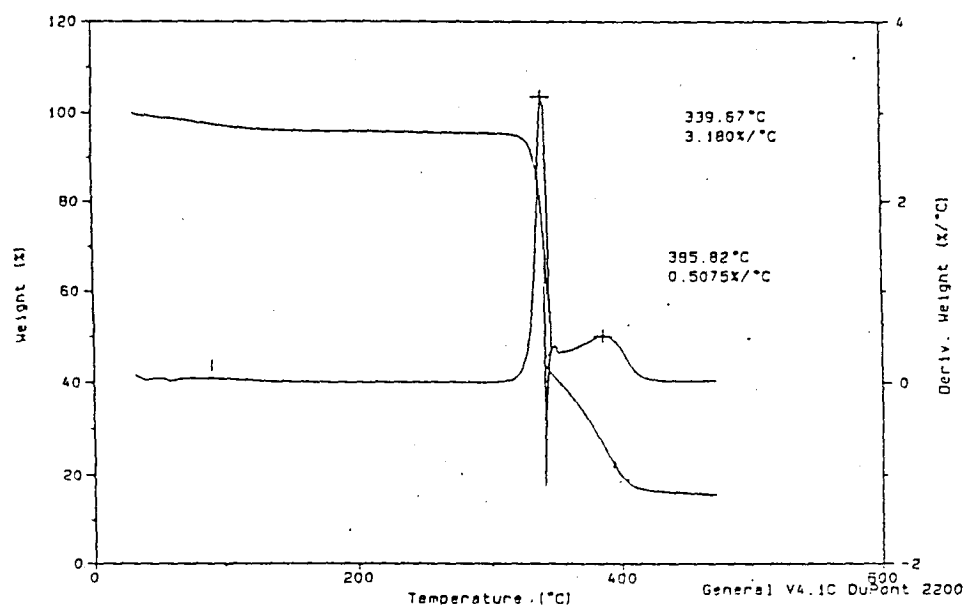


(c) PEO之氧:Li'=12:1

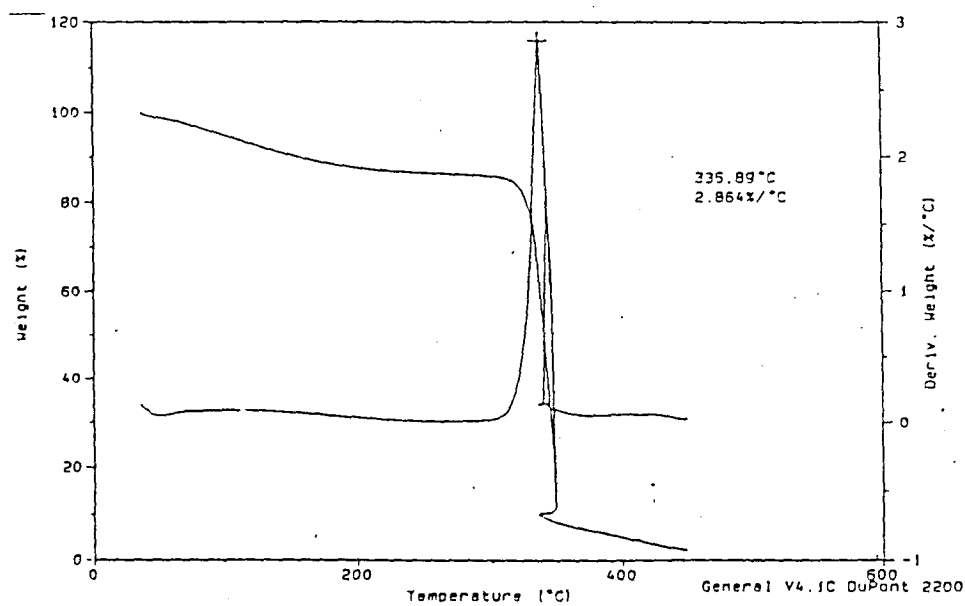
圖 38 . PEO(M.W.= 3.0×10^5)+LiClO₄+2-methoxyethyl ether 的 TGA 圖



(a) PEO之氧:Li'=36:1

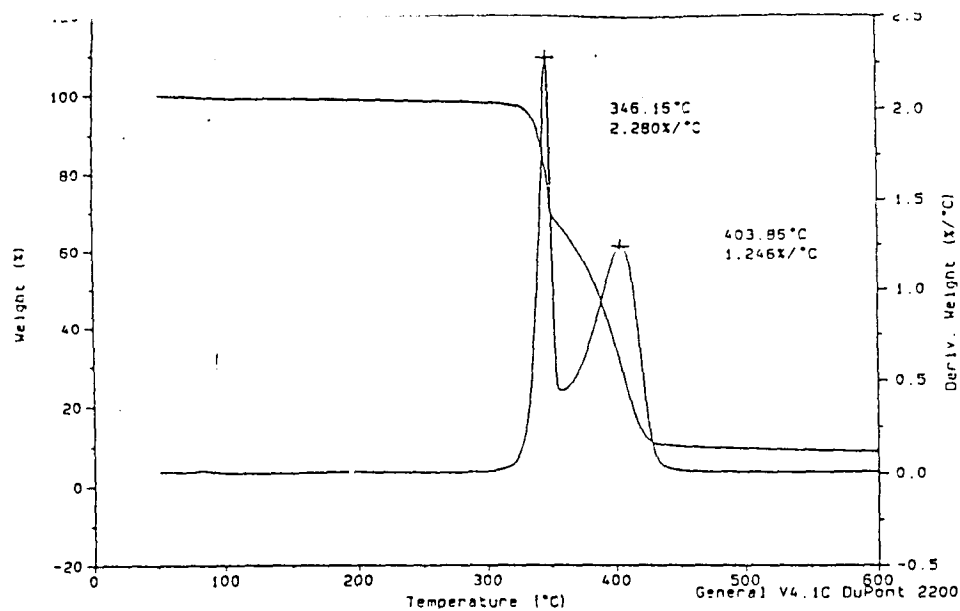


(b) PEO之氧:Li'=18:1

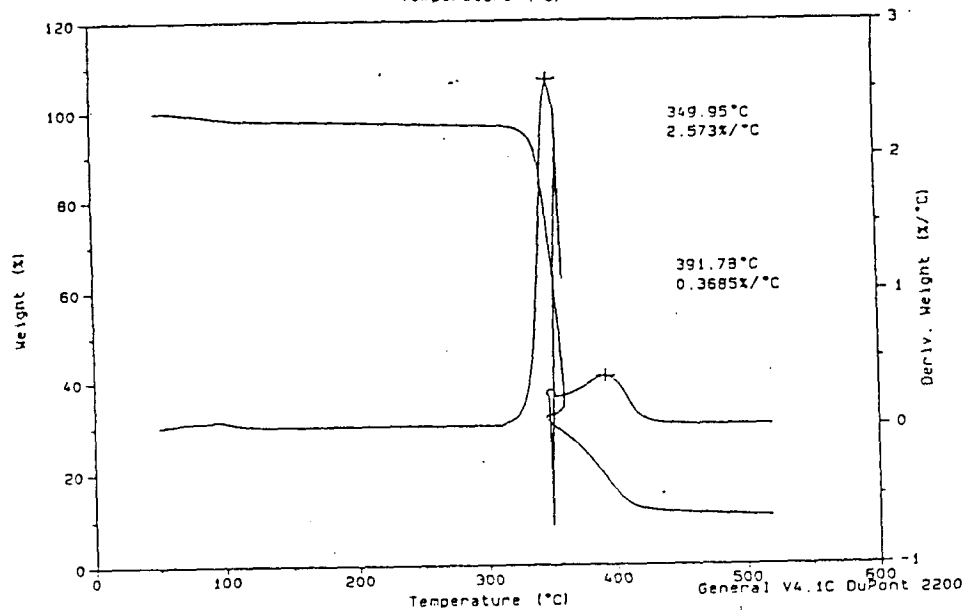


(c) PEO之氧:Li'=12:1

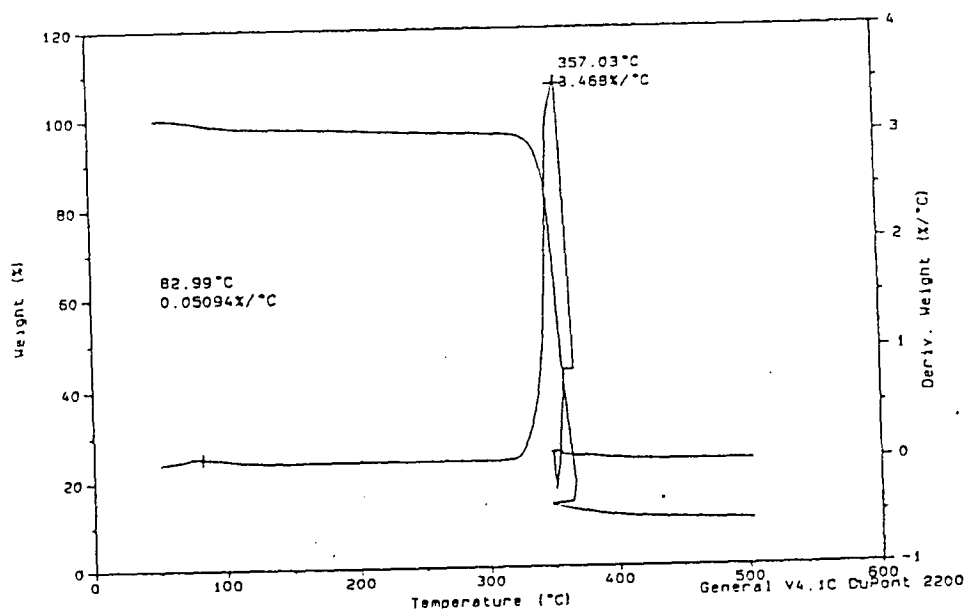
圖 39 . PEO(M.W.= 9.0×10^5)+LiClO₄+2-methoxyethyl ether 的 TGA 圖



(a) PEO之氧:Li'=36:1

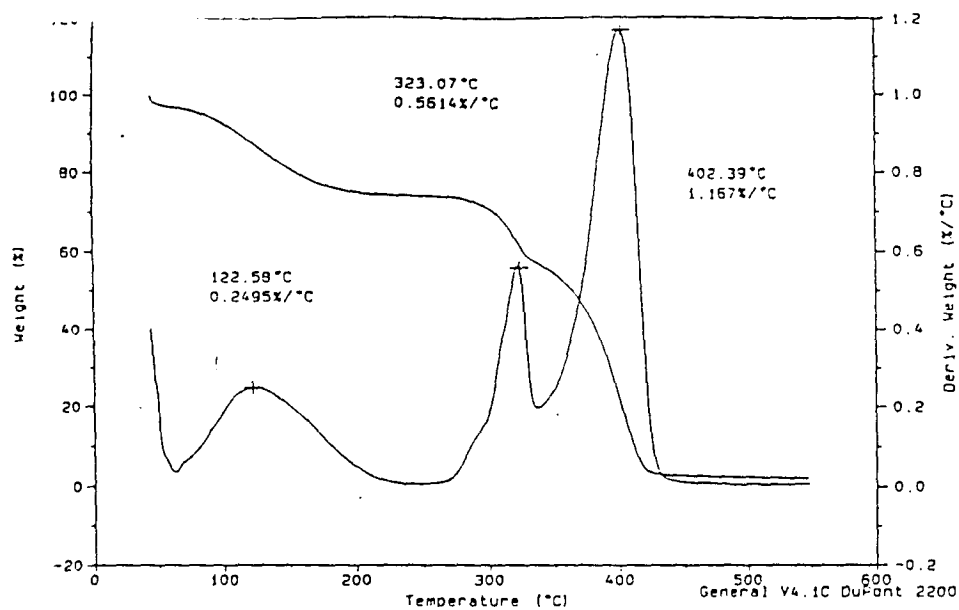


(b) PEO之氧:Li'=18:1

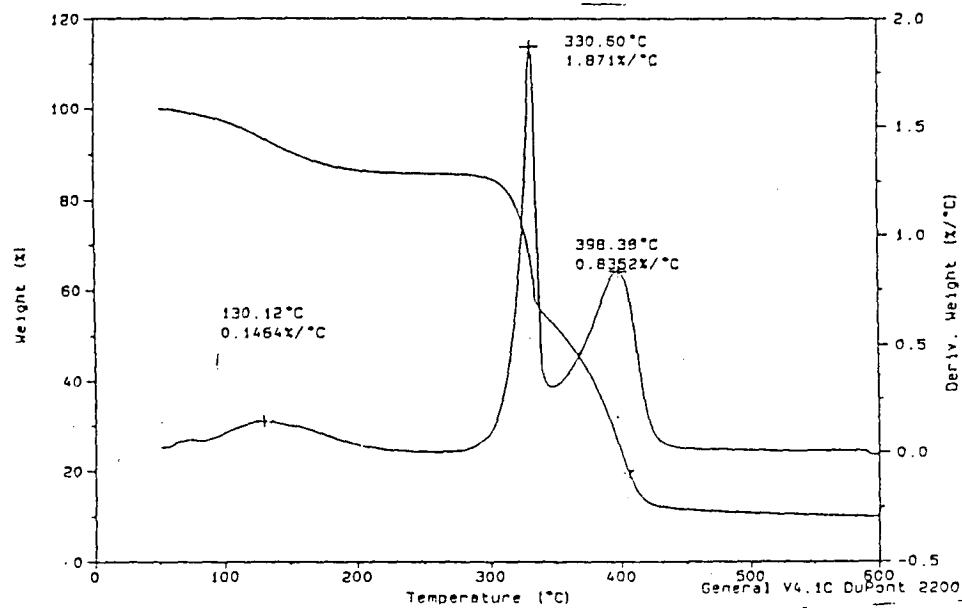


(c) PEO之氧:Li'=12:1

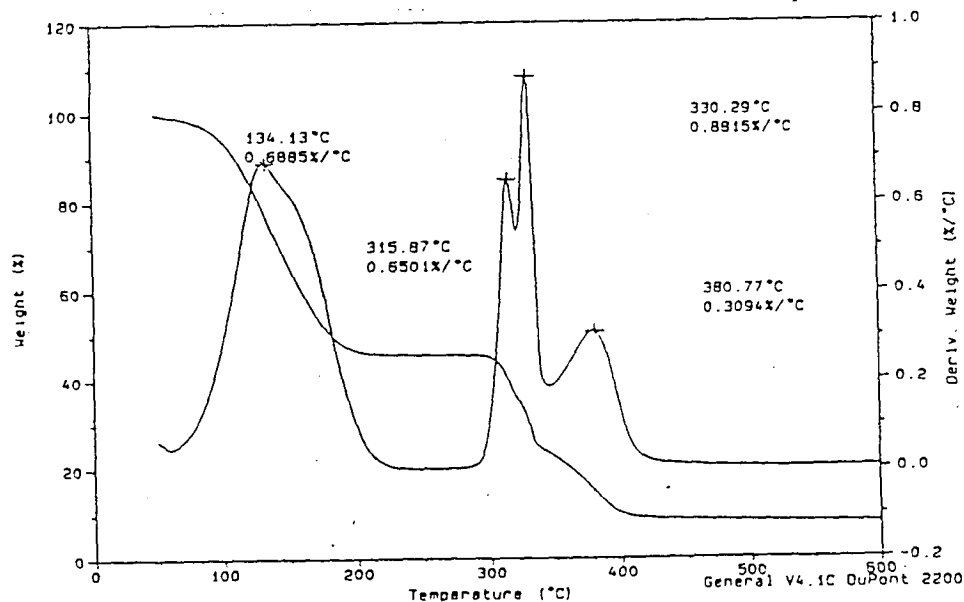
圖 40 . PEO(M.W.= 5.0×10^6)+LiClO₄+2-methoxyethyl ether 的 TGA 圖



(a) PEO之氯 : Li'=36:1

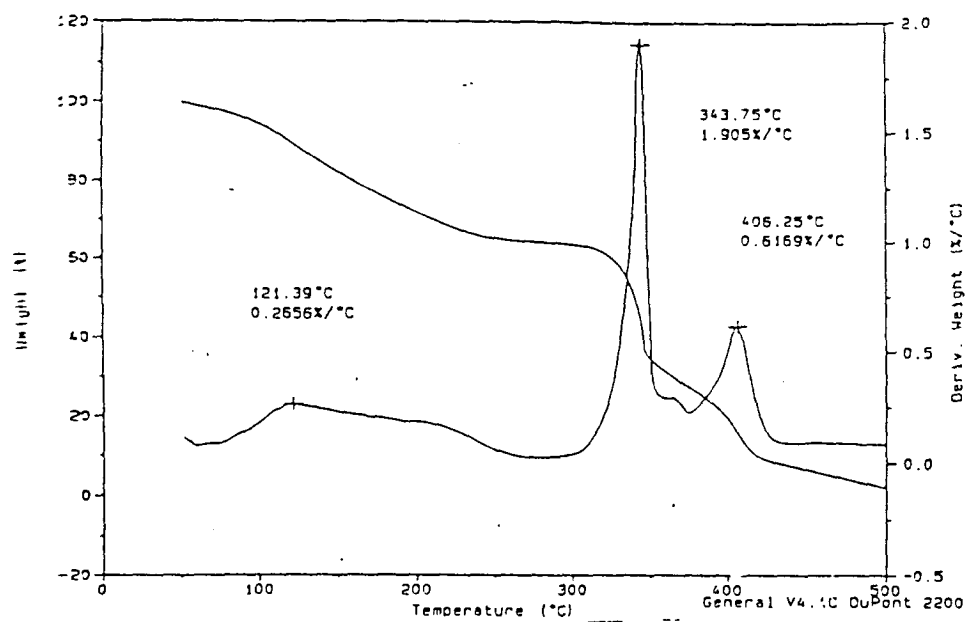


(b) PEO之氯 : Li'=18:1

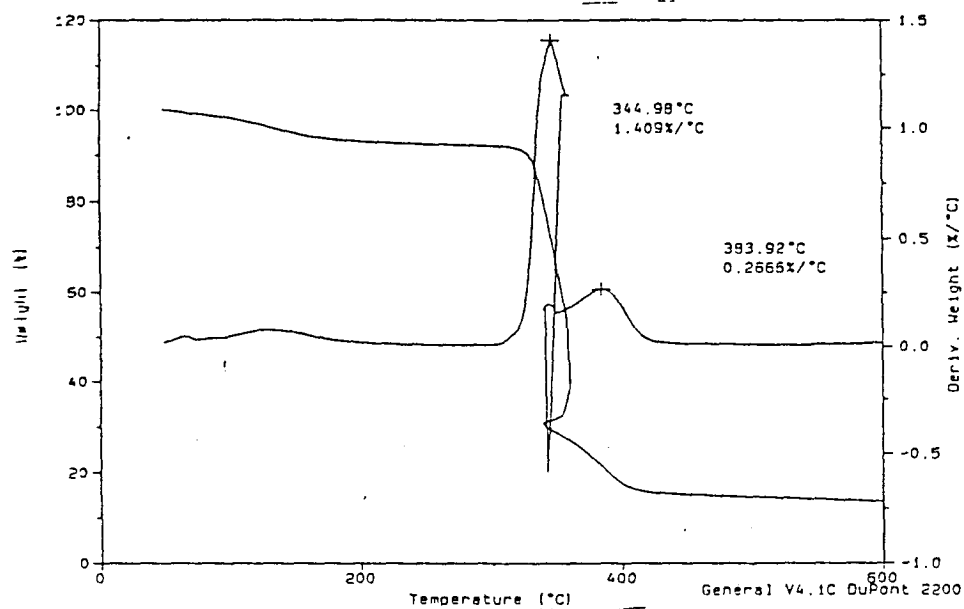


(c) PEO之氯 : Li'=12:1

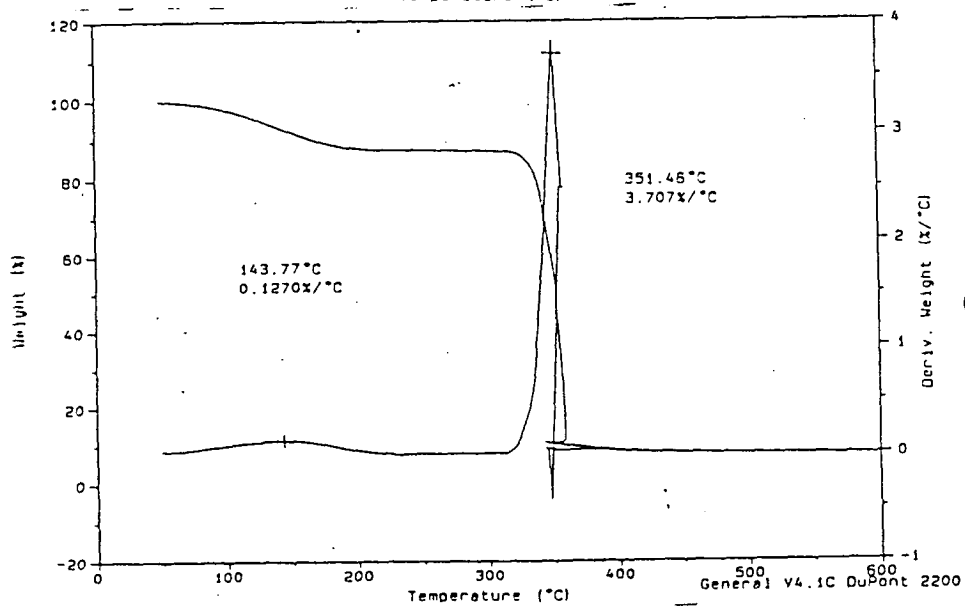
圖 4-1 . PEO(M.W.= 1.0×10^5)+LiClO₄+Trithyl glycol dimethyl ether
的 TGA 圖



(a) PEO之氯:Li'=36:1



(b) PEO之氯:Li'=18:1



(c) PEO之氯:Li'=12:1

圖 4-2 . PEO(M.W.= 5.0×10^5)+LiClO₄+Triethyl glycol dimethyl ether
的 TGA 圖

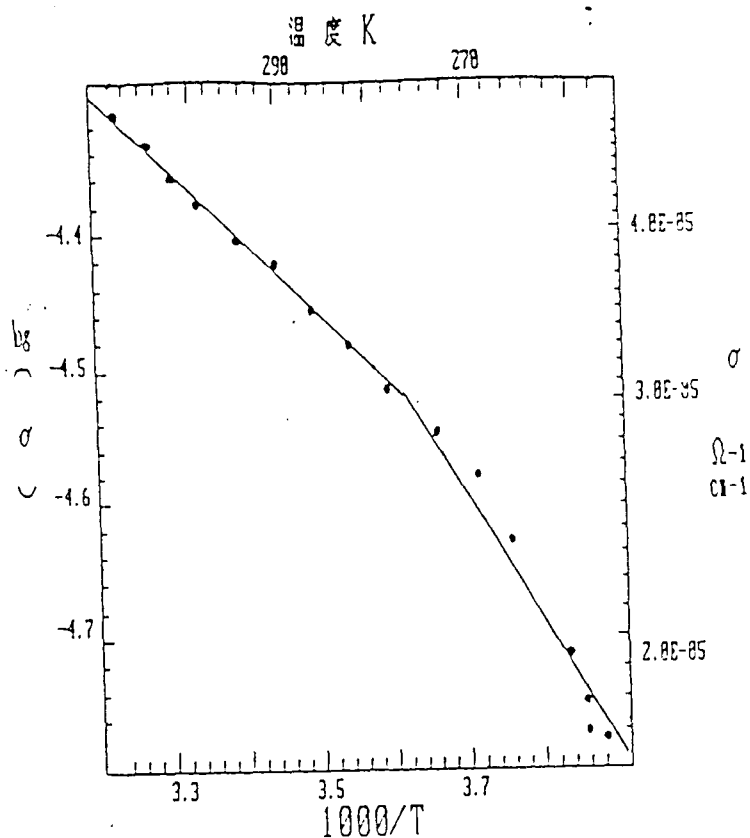


圖 43 . PEO(M.W.= 1.0×10^5)+LiClO₄+2-methoxyethyl ether 的導電度
圖(PEO之氧:Li⁺ =36:1)

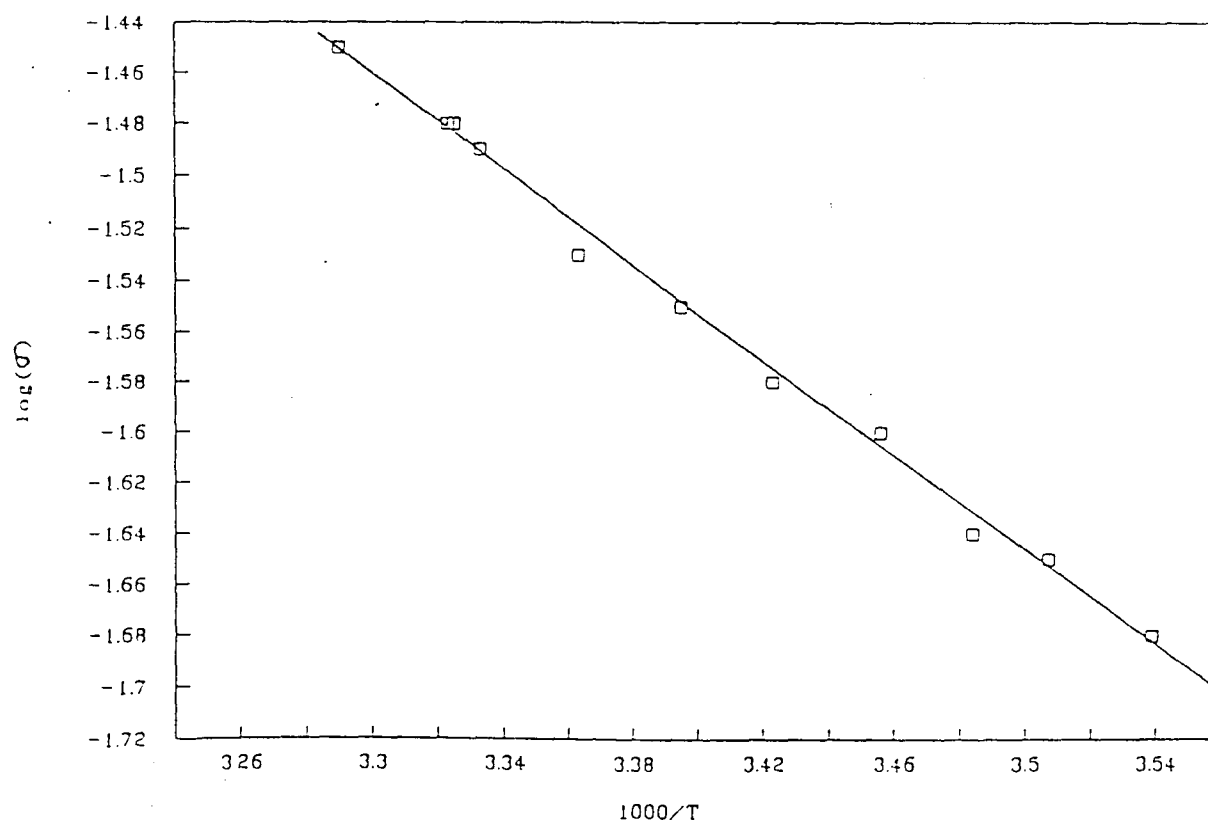


圖 44. . PEO(M.W.= 3.0×10^5)+LiClO₄+2-methoxyethyl ether 的導電度
圖(PEO之氧:Li⁺ =36:1)

由這小小得改變，也可說明螯合性環氧樹脂與金屬有螯合的現象，並非單純的物理吸附。

二、金屬離子濃度測定

本實驗將製造出來的螯合性環氧樹脂，以沉浸法並加以攪拌，吸附 24 小時後過濾，利用原子吸收光譜測定濾液中，所含之剩餘金屬含量，用以了解螯合性環氧樹脂的吸附能力大小。

(圖 15)是以不同的 pH 值對於螯合性環氧樹脂，分別吸附 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 三種不同金屬離子所做的吸附率曲線圖。首先，我們從圖中可以觀察到一個共同的現象，那就是螯合性環氧樹脂在低 pH 值($\text{pH}=1$ ， $\text{pH}=3$)時，其吸附的效果極差，如(表 1)所示，對三種金屬離子的吸附率大約只有在 0.5%到 5.0%之間，結果之所以會如此，是因為金屬離子的水解作用⁽²²⁾造成，金屬離子水解可以視為各種金屬離子和質子(H^+)對於羥基(OH^-)的爭奪作用，也就是說，離子電位(Z/r)小的金屬，即離子半徑大、電價低的金屬離子，如鹼土族或鹼金族離子，它們對於羥基(OH^-)的吸引力小於質子(H^+)。一般說來，金屬離子通常具有較高的離子電位，所以在低 pH 值環境中，金屬離子的配位水分子，會放出質子(H^+)，最後更可能會形成配位基為羥基的陰離子形態。其水解通式如下：

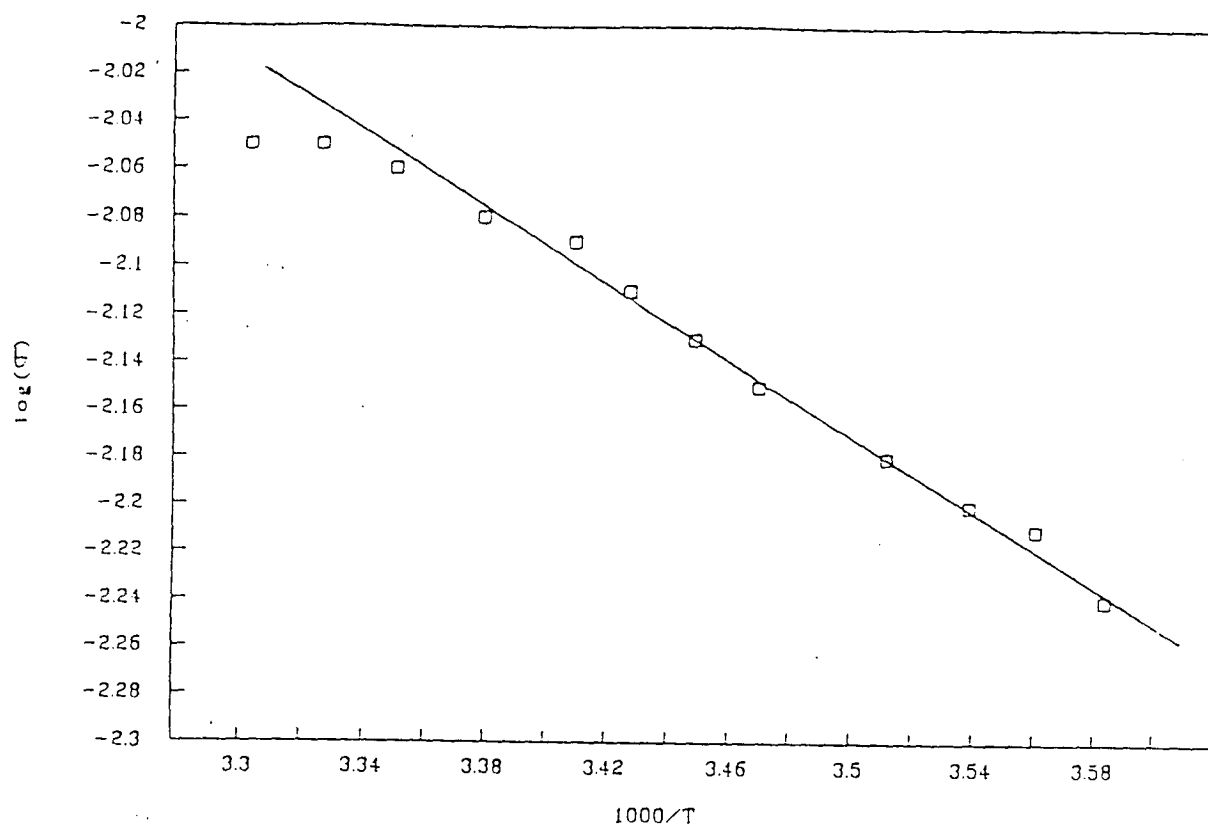


圖 45 . PEO(M.W.= 9.0×10^5)+LiClO₄+2-methoxyethyl ether 的導電度
圖(PEO之氧:Li⁺ =36:1)

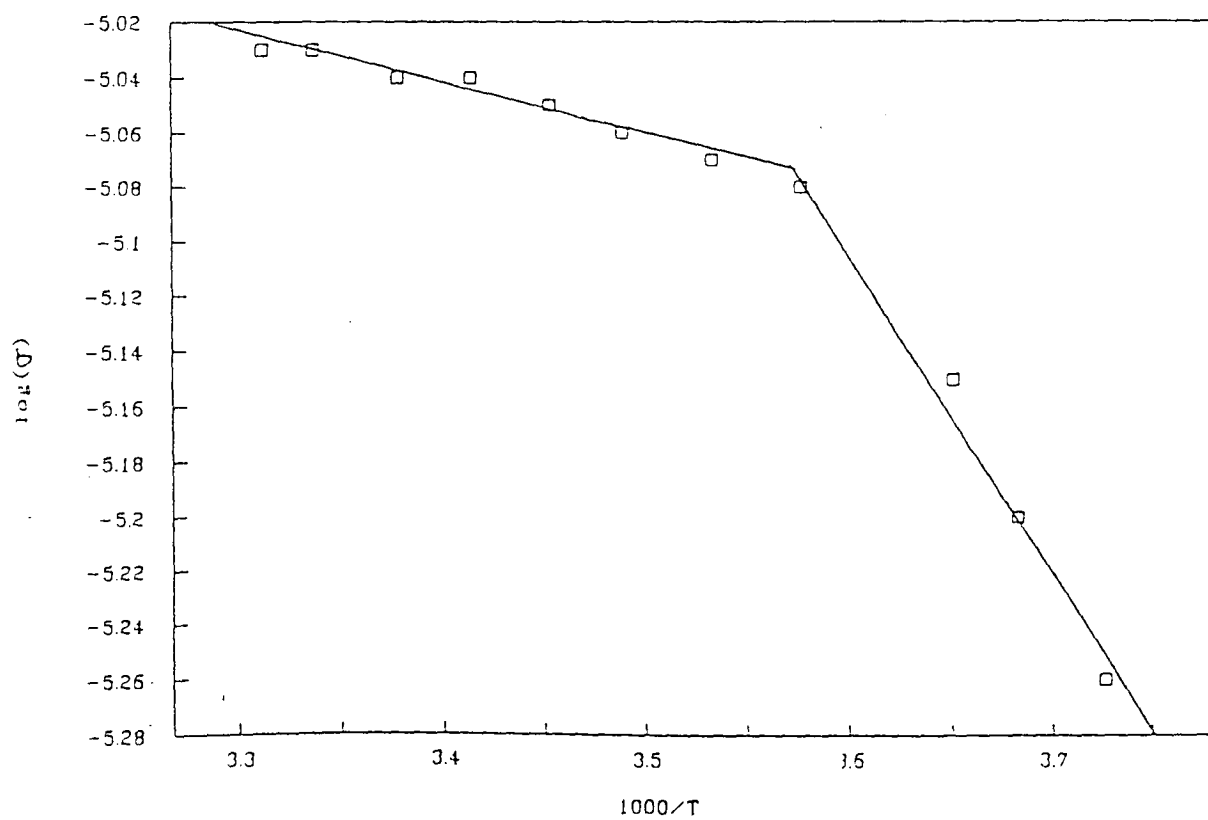


圖 46 . PEO(M.W.= 5.0×10^6)+LiClO₄+2-methoxyethyl ether 的導電度
圖(PEO之氧:Li⁺ =36:1)

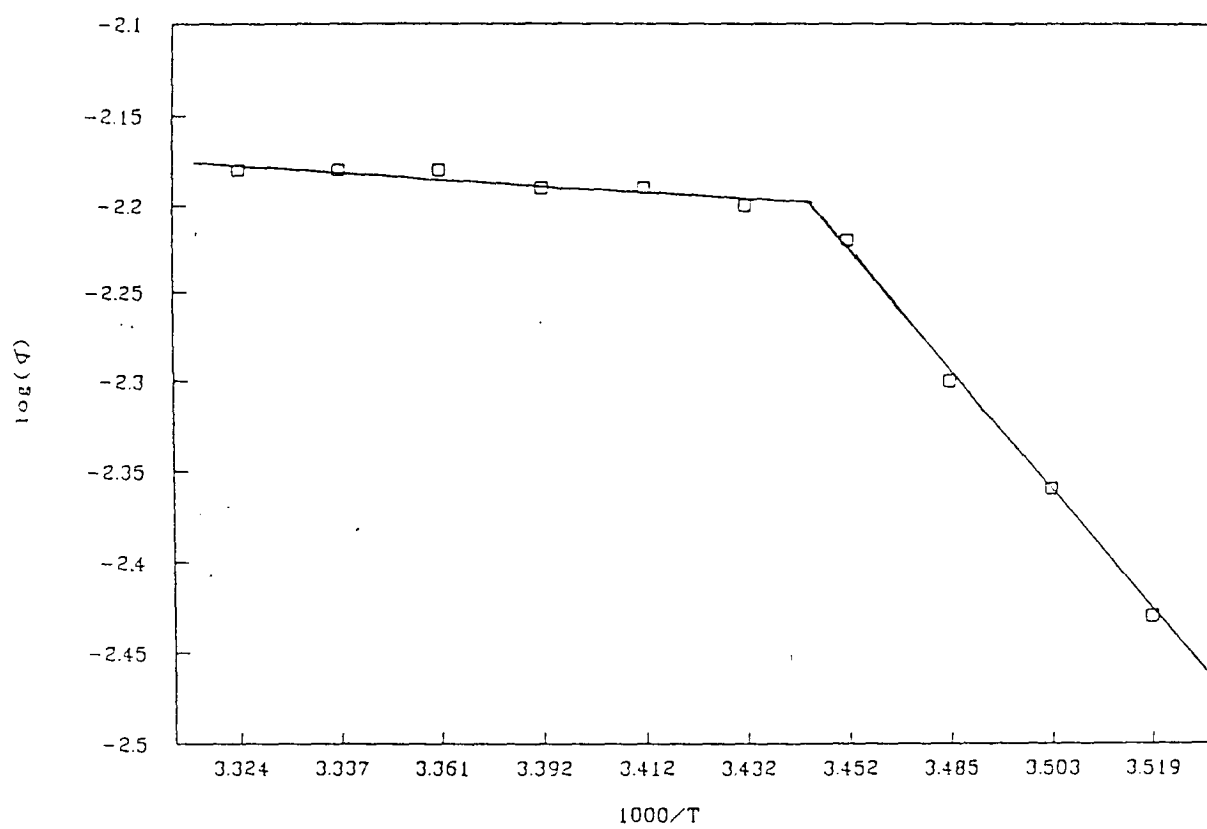


圖 47 . PEO(M.W.= 5.0×10^6)+LiClO₄ 的導電度圖(PEO之氧:Li⁺ =36:1)

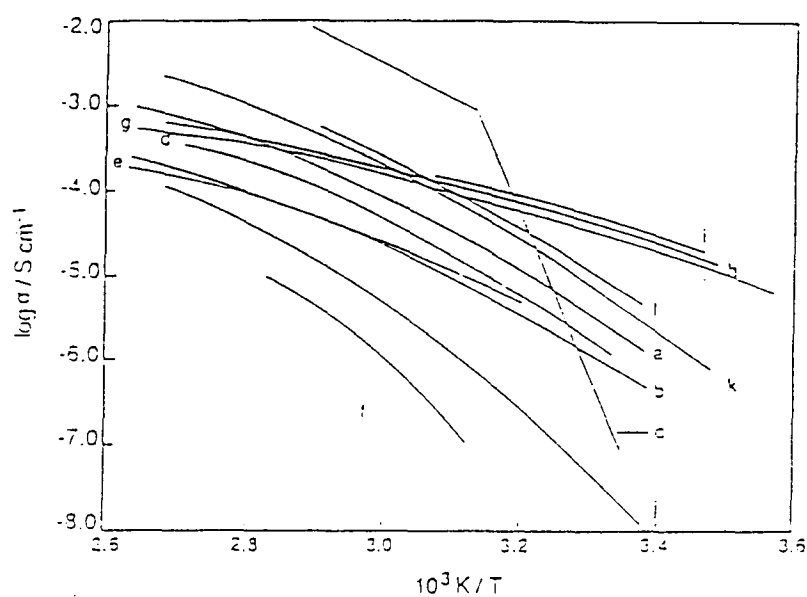


Figure 4.8 Temperature variation of the conductivity for (a) $\text{PEO}_{18}\text{LiClO}_4$.¹ (b) oxy-methylene-linked $\text{PEO}_{22}\text{LiClO}_4$.² (c) $\text{P}(\text{EO})_{12}\text{NH}_2\text{CF}_3\text{SO}_3$.³ (d) $\text{P}(\text{EO})_x\text{LiClO}_4$ γ-ray crosslinked.¹ (e) $\text{P}(\text{PO})_6\text{LiCF}_3\text{SO}_3$.⁴ (f) poly(ethylene succinate)₃ LiBF_4 .⁵ (g) poly(methyloligooxymethylene methacrylate)₁₂ LiCF_3SO_3 .⁶ (h) $(\text{MEEP})_4\text{LiCF}_3\text{SO}_3$.⁷ (i) PEO-PPO-PEO block copolymer with LiCF_3SO_3 (8:1).⁸ (j) $\text{P}(\text{Et})_3\text{LiClO}_4$.⁹ (k) poly(methyl cyanoethyl siloxane) with 10 wt% LiClO_4 .¹⁰ (l) ABA block copolymer with PEO grafted chains incorporating LiCF_3SO_3 (20:1).¹¹

圖 49 、不同分子量之PEG與L75合成固態電解質之導電度
(NCO:OH=1:2,COC:Li+=1:0.04)

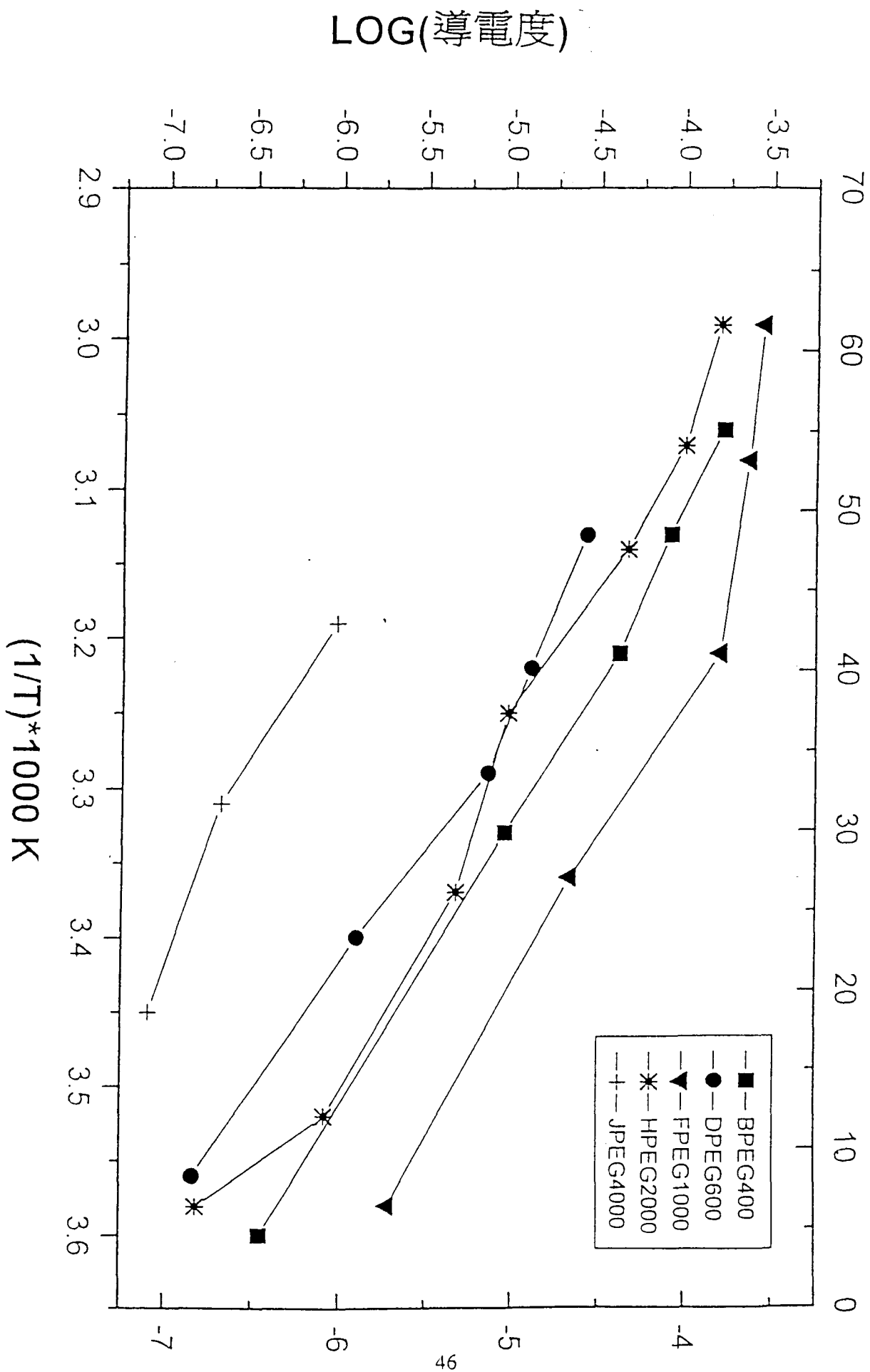


圖 50、相同之 NCO/OH,不同分子量之 PEG2000,4000,6000之導電度圖
(NCO:OH=1:1,COC:Li+=1:0.04)

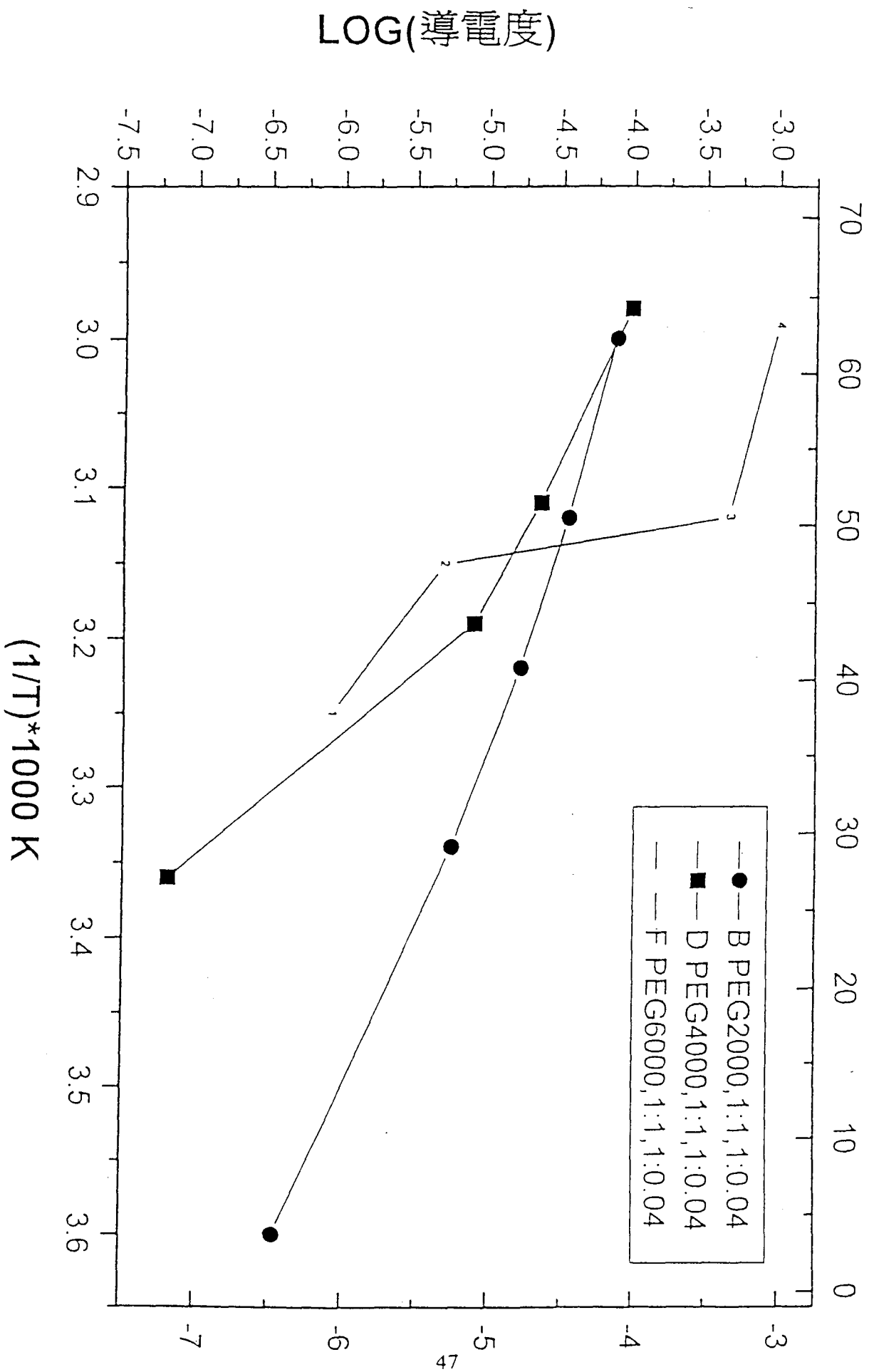


圖 51 PEG2000 NCO:OH=1:2.3 不同鋰鹽含量導電度圖

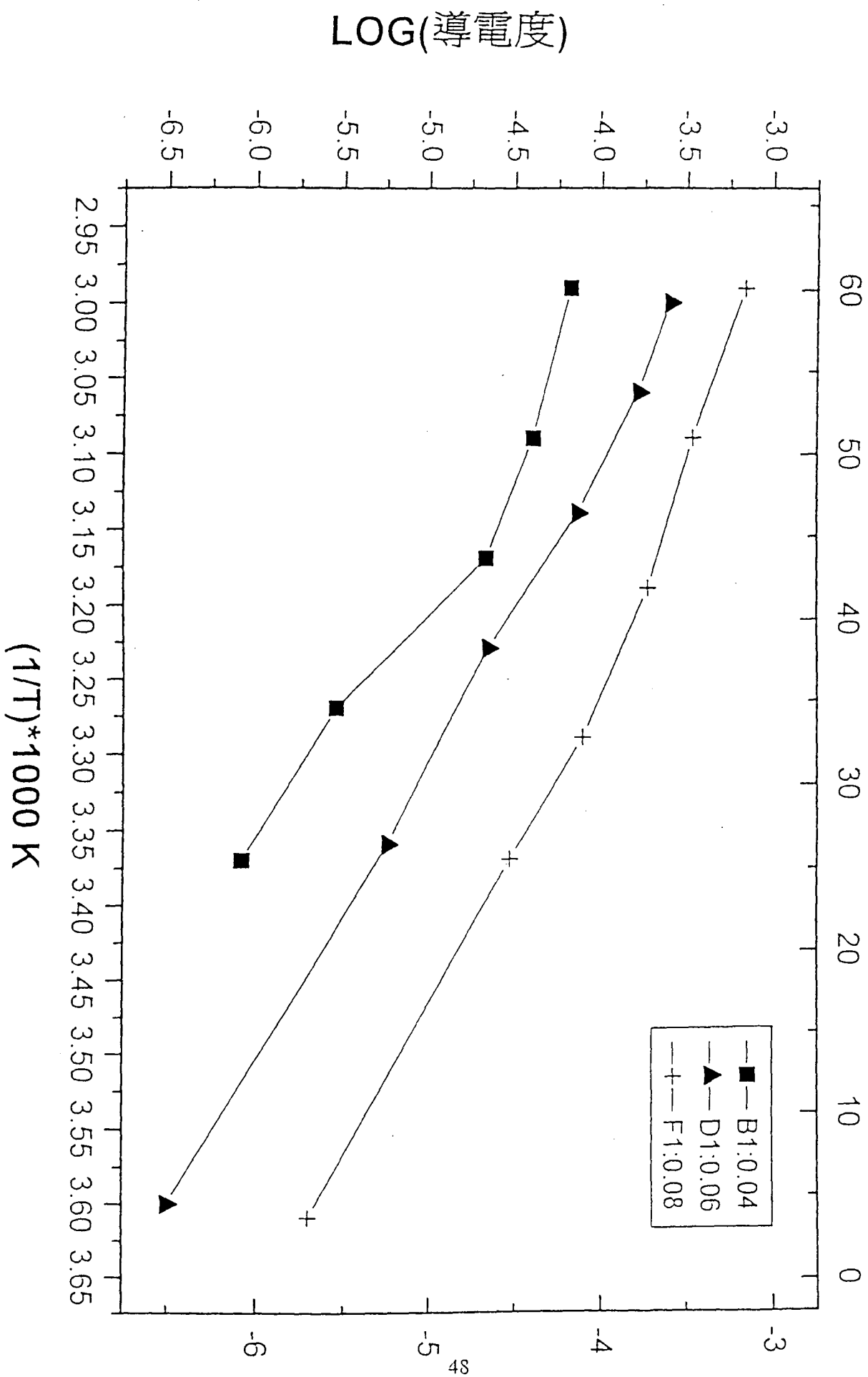


圖 52 、PEG2000 NCO:OH=1:2 不同鋰鹽含量導電度圖

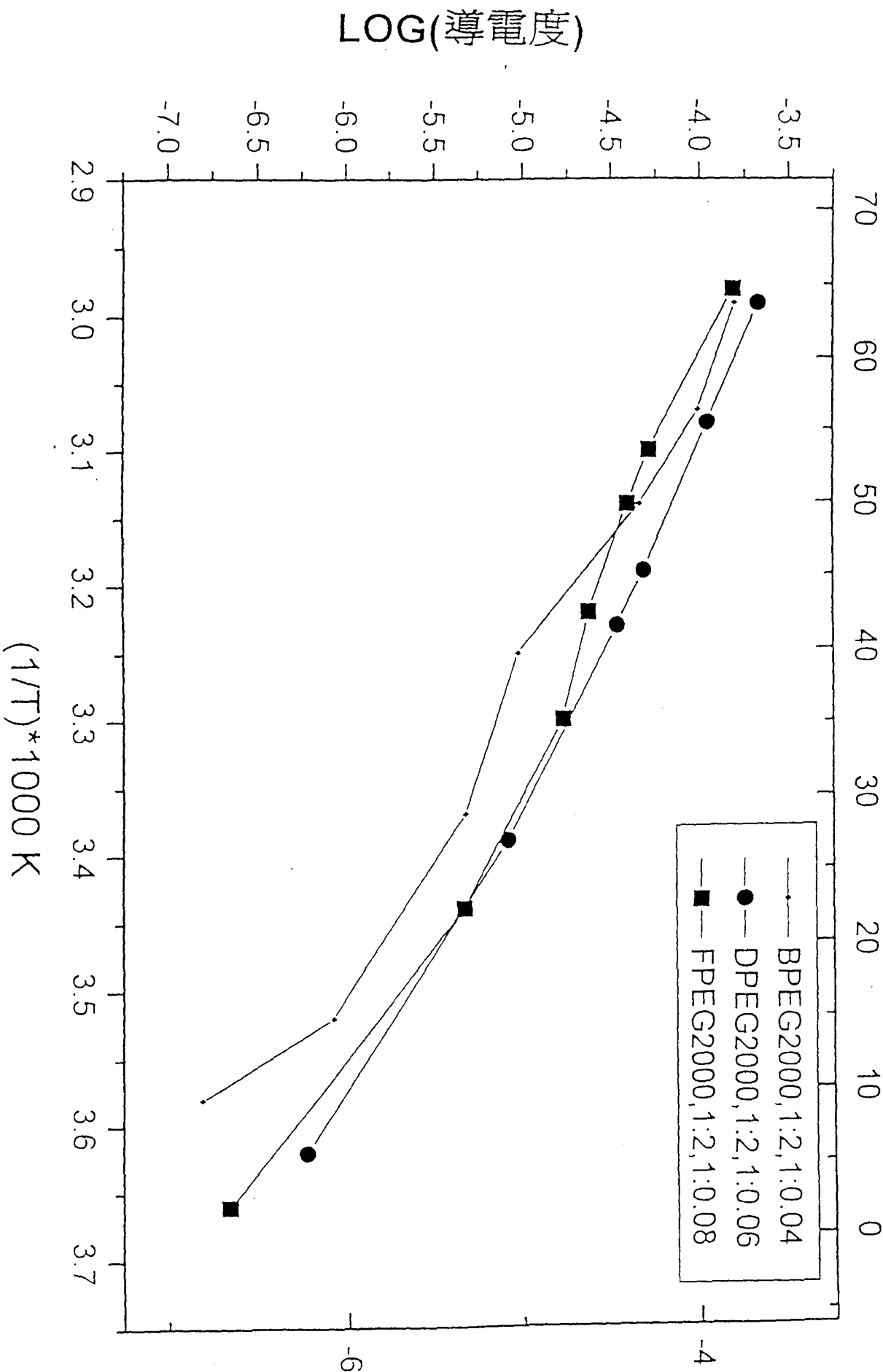


圖 53 、PEG2000 COC:Li+=1:0.04 不同 NCO與OH比例之導電度圖

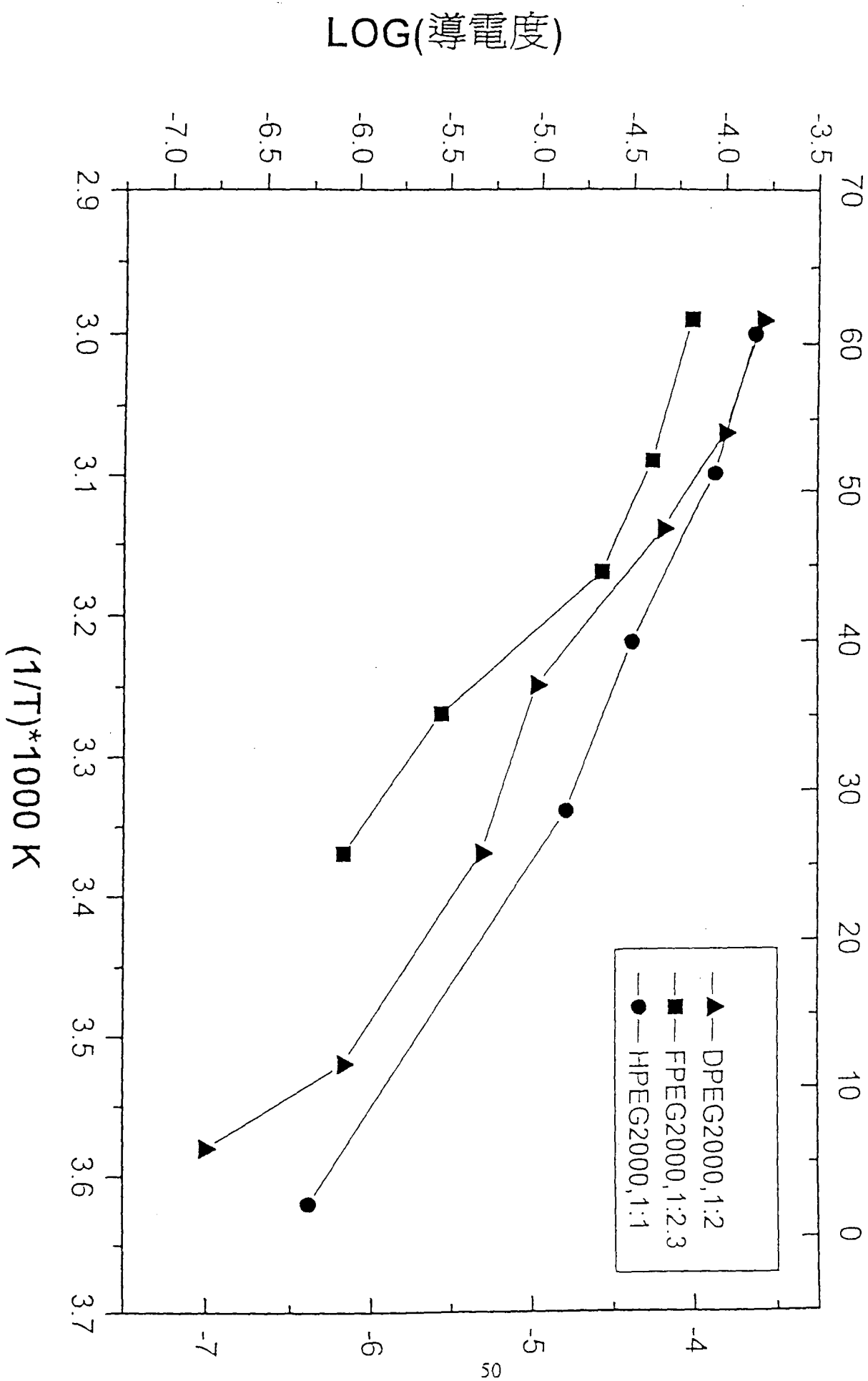


圖 54 PEG1000 NCO:OH=1:2, 不同鋰鹽含量之導電度

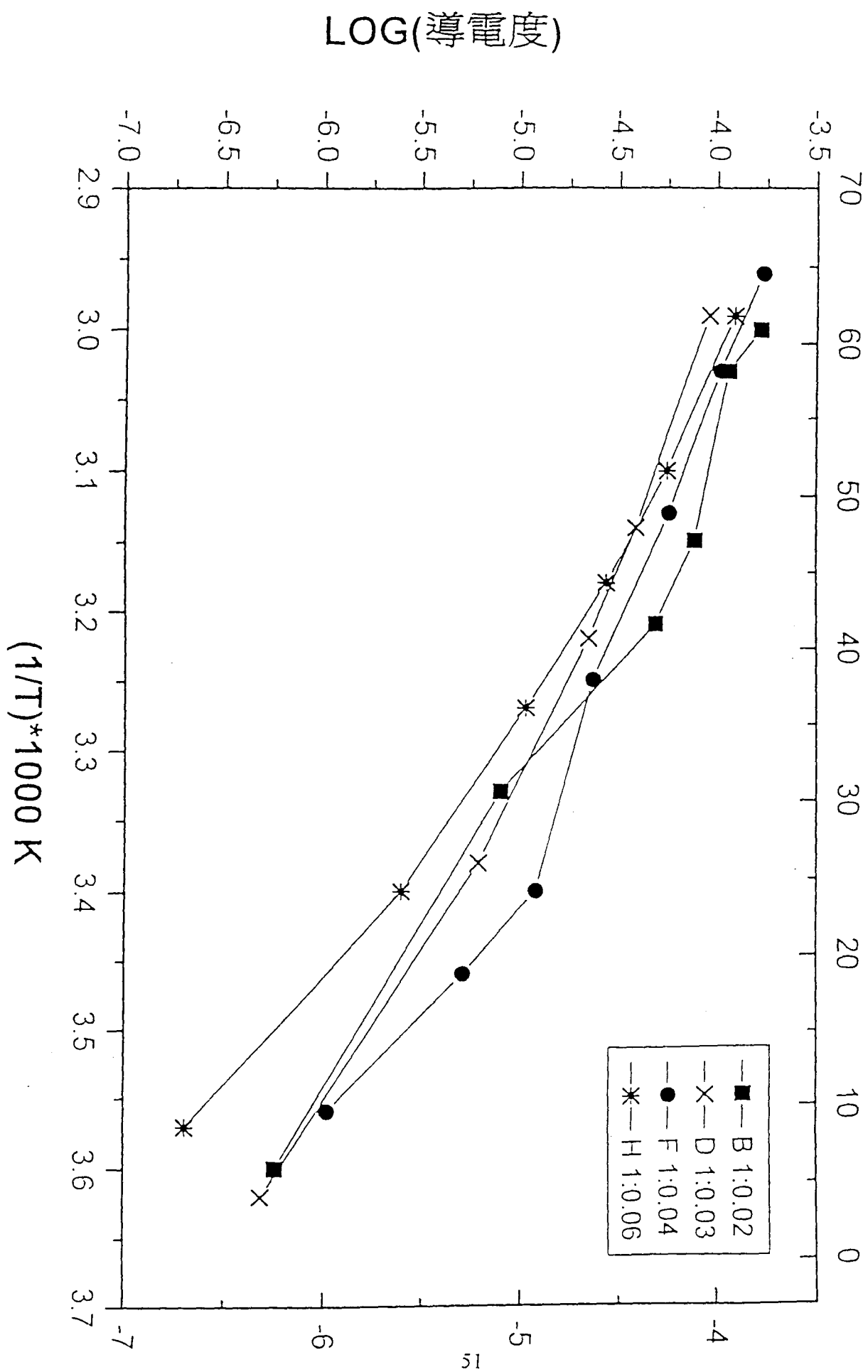
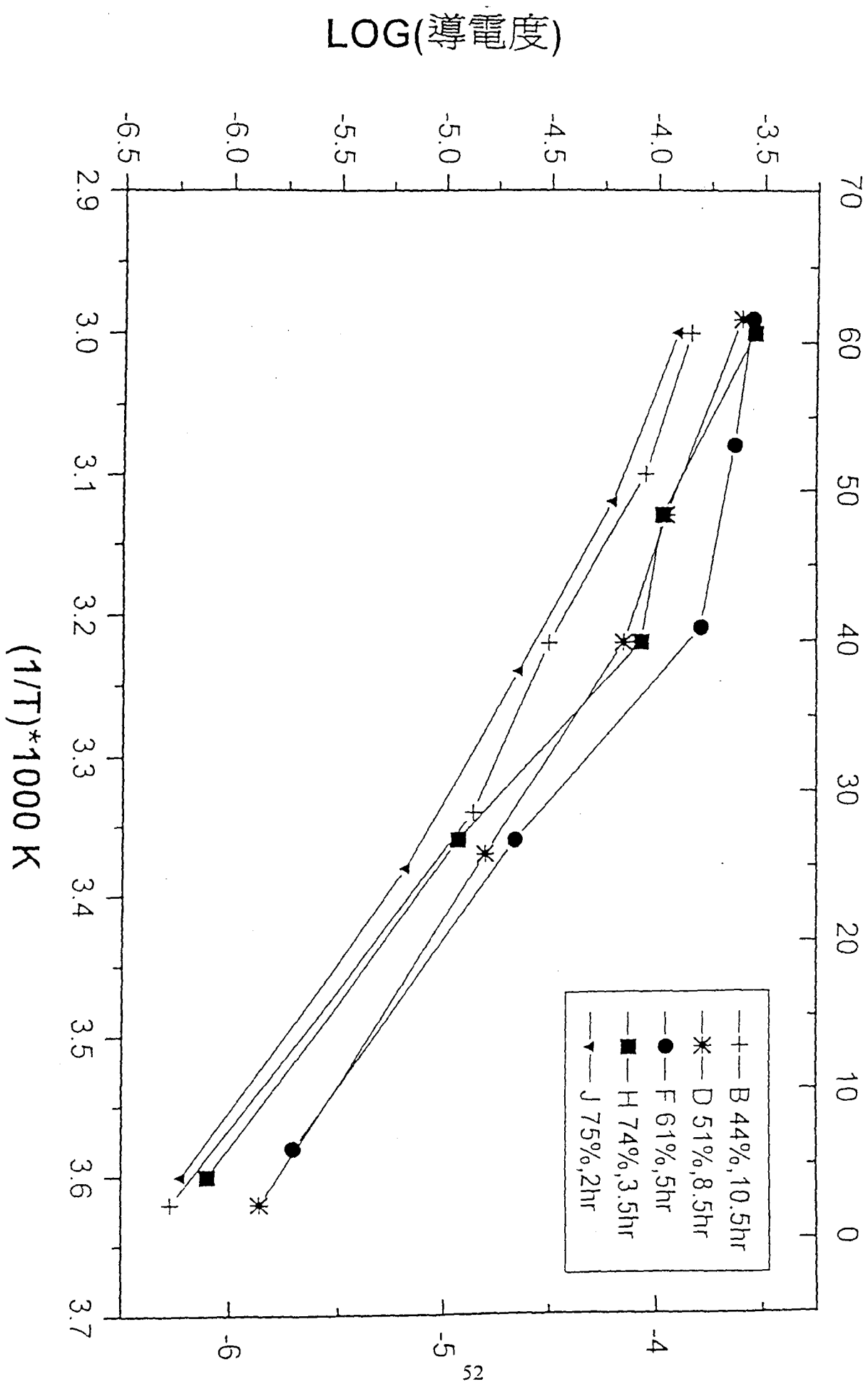
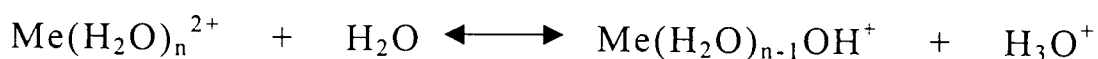


圖 55 NCO官能基殘餘量與導電度之關係圖





所以環氧樹脂主鏈中二硫代基就不容易，甚至不會與金屬離子進行螯合作用，因此吸附率極低。

當 pH 值逐漸升高後，即可發現對於金屬的吸附率增加，因為在較高 pH 值(pH=5，pH=7，pH=9)時，對於高離子電位的金屬離子，其水解作用便會降低，使其以羥基錯離子存在，此時二硫代基就會和金屬進行螯合作用，即出現吸附效果。對於不同的金屬，其中又以 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 兩金屬最佳，分別在 pH=9、pH=5 時，其吸附率為 93.12% 以及 96.28%，在 Cu^{2+} 的部分，在 pH=9 也達到 71.73%。之所以會有這種結果，以軌域的觀點來看，過渡金屬的特點是，最外層 s 軌域的電子數為 1 或 2 個；次外層 d 軌域的電子數為 1~9，且未填滿，因此失去最外層電子而成為金屬離子時，未填滿的 d 軌域仍可以接受外來電子而形成錯合物。 Cd 在失去兩個電子成為 Cd^{2+} 時，其電子的分佈為 5s 軌域電子數為 0；4d 軌域電子數為 10， Cu 在失去兩個電子成為 Cu^{2+} 時，其電子的分佈為 4s 軌域電子數為 0；3d 軌域電子數為 9。兩金屬離子相比，因為 Cd^{2+} 的 5s、4f、4d 三軌域會有混成的現象，因此對於外來電子有較大的接能力，但是 Cu^{2+} 只是以單

Table 1 DSC of PEO-LiClO₄-2-methoxyethyl ether

PEO M.W.	PEO之氣:Li ⁺	T1(°C)		T2(°C)		T3(°C)	
		Temp	Heat(J/g)	Temp	Heat(J/g)	Temp	Heat(J/g)
5.0*10 ⁶	pure PEO	69.28	160.7 ^a	168.8	1.566 ^b	—	—
5.0*10 ⁶	36:1 ^e	61.17	98.47 ^a	174.99	1.713 ^b	219.35	86.68 ^a
1.0*10 ⁵	36:1	54.56	74.73 ^a	184.4	132.2 ^a	—	—
	18:1	48.22	29.45 ^a	139.05	249.9 ^a	—	—
	12:1	—	—	175.46	354.4 ^a	—	—
3.0*10 ⁵	36:1	c:62.4	94.83 ^a	210.41	98.83 ^a	—	—
		d:62.19	54.71 ^a	—	—	341.99	357.7 ^b
	18:1	c:49.91	37.74 ^a	235.43	218.4 ^a	—	—
		d:60.07	51.80 ^a	—	—	—	—
	12:1	c:40.43	3.077 ^a	187.73	355.4 ^a	—	—
		d:53.83	32.34 ^a	—	—	309.86	718.4 ^b
9.0*10 ⁵	36:1	c:58.78	84.90 ^a	194.08	105.9 ^a	—	—
		d:63.17	79.47 ^a	—	—	—	—
	18:1	86.62	134.4 ^a	191.38	285.4 ^a	320.10	668.1 ^b
	12:1	c:38.32	4.776 ^a	192.76	361.0 ^a	—	—
		d:56.18	30.79 ^a	—	—	331.39	51.70 ^b
	—	—	—	—	—	—	—
5.0*10 ⁶	36:1	61.82	71.62 ^a	172.74	98.68 ^a	—	—
	18:1	57.03	63.59 ^a	169.26	10.37 ^a	222.52	116.3 ^a
	12:1	42.61	14.98 ^a	162.56	264.8 ^a	—	—

a:吸熱 b:放熱 c:First Run d:Second Run e:不加可塑劑

Table 2. DSC of PEO-LiClO₄-Triethylene glycol dimethyl ether

PEO M.W.	PEO之氧:Li ⁺	T1(°C)		T2(°C)		T3(°C)	
		Temp	Heat(J/g)	Temp	Heat(J/g)	Temp	Heat(J/g)
1.0*10 ⁵	36:1	43.94	50.00 ^a	154.18	2.180 ^b	227.32	82.29 ^a
						239.79	17.56 ^a
						253.43	3.044 ^a
	18:1	47.22	49.34 ^a	160.88	3.719 ^b	233.69	87.69 ^a
	12:1	38.8	18.31 ^a	157.76	6.234 ^b	225.71	181.4 ^a
5.0*10 ⁶	36:1	51.34	73.75 ^a	—	—	256.06	63.43 ^a
						288.97	a
						292.10	a
						344.74	262.6 ^b
	18:1	48.71	45.44 ^a	—	—	229.19	189.2 ^a
	12:1	44.15	27.30 ^a	153.61	213.5 ^a	—	—

a:吸熱 b:放熱

Table 3 TGA of PEO-LiClO₄-2-methoxyethyl ether

PEO M.W.	PEO之氣:Li ⁺	T1(°C)		T2(°C)		T3(°C)	
		Temp	Loss(%/°C)	Temp	Loss(%/°C)	Temp	Loss(%/°C)
5.0*10 ⁶	pure PEO	88.00	0.01102	—	—	411.08	2.653
5.0*10 ⁶	36:1 ^e	—	—	337.32	1.368	406.55	1.320
1.0*10 ⁵	36:1	60.59	0.2398	318.28	0.8701	411.87	1.134
		82.39	0.1881				
	18:1	55.27	0.2472	347.58	3.805	403.99	0.3982
		82.20	0.1908				
	12:1	41.64	0.4003	327.53	6.775	—	—
		64.71	0.2489				
3.0*10 ⁵	36:1	84.01	0.0581	342.18	2.364	411.41	1.159
	18:1	79.94	0.1546	348.62	3.452	385.91	—
	12:1	81.75	0.1052	351.46	2.210	—	—
9.0*10 ⁵	36:1	80.91	0.0546	341.73	1.505	417.45	1.453
	18:1	—	—	339.67	3.18	385.82	0.5075
	12:1	—	—	336.89	2.864	—	—
5.0*10 ⁶	36:1	—	—	346.16	2.280	403.86	1.246
	18:1	—	—	349.95	2.573	391.79	0.3685
	12:1	82.99	0.0594	357.03	3.468	—	—

e: 不加可塑劑

Table 4 TGA of PEO-LiClO₄-Triethylene glycol
dimethyl ether

PEO M.W.	PEO之氧:Li ⁺	T1(°C)		T2(°C)		T3(°C)	
		Temp	Loss(%/°C)	Temp	Loss(%/°C)	Temp	Loss(%/°C)
1.0*10 ⁵	36:1	122.58	0.2495	323.07	0.5614	402.39	1.167
	18:1	130.12	0.1464	330.60	0.1871	398.38	0.8352
	12:1	134.13	0.6885	315.87	0.6501	380.77	0.3094
				330.29	0.8815		
5.0*10 ⁶	36:1	121.39	0.2656	343.75	1.905	406.25	0.6169
	18:1	—	—	344.98	1.409	383.92	0.2666
	12:1	143.77	0.1270	351.46	3.707	—	—

表 5 工業級聚醚二元醇 OH 官能基之滴定分析

PEG分子量	理論當量數	校正當量	OH官能基含量%
200	100	38	38
400	200	150	75
600	300	290	97
1000(中日)	500	502	100
1000(磐亞)	500	521	104
2000	1000	1152	115
4000	2000	1981	99
6000	3000	2315	77

表 6 工業級 PU 預聚合物 L75 異氰酸酯官能基之滴定分析

	sample 1	sample 2	sample 3
L75	3g	3g	3g
NCO當量數	0.0084	0.0077	0.0079

表 7 由不同分子量之 PEG 製備含鋰鹽電解質之外觀與室溫導電度

PEG分子量	配比 (莫耳比)	電解質外觀	導電度	室溫交聯物 外觀
200	NCO:OH=1:2 COC:Li+=1: 0.04	黏稠	--	無固定形狀
400	NCO:OH=1:2 , COC:Li+=1 :0.04	黏稠	9.2×10^{-6} at 27°C	無固定形狀
600	NCO:OH=1:2 , COC:Li+=1 :0.04	透明、微黃 有點彈性	1.2×10^{-6} at 21°C	透明
1000	NCO:OH=1:2 , COC:Li+=1 :0.04	柔軟、透 明、微黃有 彈性	1.1×10^{-5} at 21°C	透明、柔軟
2000	NCO:OH=1:2 , COC:Li+=1 :0.04	白色，表面 有高分子微 細結晶	4.8×10^{-5}	透明、 硬
4000	NCO:OH=1:2 , COC:Li+=1 :0.04	白色、硬， 有顆粒結晶	8.2×10^{-5} at 19°C	透明硬
*6000	NCO:OH=1:1 .6, COC:Li+ =1:0.04	交聯度低， 黃色細顆粒 結晶中有大 的白色顆粒 結晶	室溫無法測 出導電度， 高溫融解電 極接觸	交聯度低

表 8、高結晶度之 PEG4000、PEG6000 電解質之導電度

分子量	NCO:OH (莫耳比)	OH:Li ⁺ (莫耳比)	高溫(>45 C°)	45 C°>溫度>20 C°	低溫(<10 C°)
PEG4000	1:2	1:0.04	-	10^{-8} - 10^{-7}	-
PEG4000	1:1	1:0.04	10^{-5} - 10^{-4}	10^{-7} - 10^{-6}	-
PEG6000	1:1.6	1:0.04	-	-	-
PEG6000	1:1	1:0.04	10^{-4} - 10^{-3}	-	-

表 9 製備 PEG2000 之含鋰鹽電解質

PEG分子量	NCO:OH (莫耳比)	COC:Li ⁺ (莫耳比)
2000	1:1.5	1:0.04
2000	1:1.5	1:0.06
2000	1:1.5	1:0.08
2000	1:2	1:0.04
2000	1:2	1:0.06
2000	1:2	1:0.08
2000	1:2.3	1:0.04
2000	1:2.3	1:0.06
2000	1:2.3	1:0.08

表10(a) 不同溶劑含量下, 製備含鋰鹽電解質

製程條件:L75/PEG1000=1:2, COC:Li⁺=1:0.04(莫耳比)

溶劑含量 (NCO/THF) %	反應時間(hr)	導電度	外觀
6.3	24	1.3×10^{-5} at 21°C	
8	4	1.07×10^{-5} at 21°C	
9	20	7.3×10^{-5} at 21°C	柔軟
10	20	--	表面黏稠交聯 量低
11.5	20	1.2×10^{-5} at 21°C	柔軟
13.6	8	5.9×10^{-5} at 19°C	較硬

表11(b) 不同溶劑含量下, 製備含鋰鹽電解質於交聯反應前 NCO
殘餘量分析

NCO/THF%	NCO殘餘量%
10	21
11.5	43
13.5	50

純的 4s 及 3d 接受電子，所以 Cd^{2+} 的螯合能力會比 Cu^{2+} 要大得許多，這就是 Cd^{2+} 的吸附率較大的原因。 Pb^{2+} 雖際不被歸納在過渡金屬元素內，但是在 6p 軌域亦有空軌域，因而 Pb^{2+} 也具有過渡金屬的性質，除此之外， Pb^{2+} 的離子強度較高，這也就造成了 Pb^{2+} 螯合性環氧樹脂對 Pb^{2+} 也有相當高的吸附能力。

若以路易士軟硬酸鹼理論⁽²³⁾探討，無機配位機 S^{2-} 為路易士軟鹼，本實驗所偵測的三種金屬中 Cd^{2+} 及 Pb^{2+} 被歸納成路易士軟酸， Cu^{2+} 則被分為中性離子，根據這一個理論，路易士軟酸會優先與路易士軟鹼進行配位，再度證明，螯合性環氧樹脂對於 Cd^{2+} 及 Pb^{2+} 的吸附效果要優於 Cu^{2+} 。

(圖 16)是以不同克數的螯合性環氧樹脂，分別吸附 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 三種不同金屬離子所做的吸附率曲線圖。從這一系列的數據來看，如(表 2)所示，我們發現另人感到相當意外的結果，當增加螯合性環氧樹脂時，樹脂對金屬的吸附率卻降低，而且加的量越多時，吸附率則降得更低，只有對 Pb^{2+} 離子的吸附率唯持在一定水準。而我們也針對 Cu^{2+} 離子做了批次吸附實驗，在加入第二次 0.1g 的螯合性環氧樹脂時，吸附率並沒有如預期得提升，如(表 5)所示。對於這樣的結果，我們做了以下的推測，當加入多量的樹脂後，經過離子交換，使得 Na^+ 離子被置換出來，同時

表 12 不同反應時間之 NCO 殘餘量測定

製程條件:L75/PEG1000=1:2, COC:Li+=1:0.04(莫耳比)

L75 與 THF 之重量百分比=11.5%

	1	2	3	4	5
反應時間	2hr	3.5hr	5hr	8.5hr	10.5hr
NCO官能基 殘餘量%	75	74	61	51	44

表13 含溶劑電解質之製備與導電度

	PVDF 2750/LiClO ₄ /NMP+EC	PVDF 740/LiClO ₄ / NMP+EC	EC+PC/LiCl O ₄	PEG2000 NCO:PEG=1: 2.3, COC:Li ⁺ =1:0.04(莫 耳比)	PEG2000 NCO:PEG=1: 2.3, COC:Li ⁺ =1:0.08(莫 耳比)
外觀	棕黑、強韌	透明，無法 擠壓	液體	交聯高分 子，表面有 高分子細微 結晶	透明、柔 軟，交聯電 解質
室溫下導電 度 s/cm(23°C)	3×10^{-3}	2.4×10^{-3}	--	1.67×10^{-3}	3.8×10^{-3}
交流阻抗圖 譜	直線	直線	直線	直線	直線
不含溶劑室 溫下導電度 s/cm(23°C) 及圖譜	--	--		8×10^{-7} 半圓及直線	3×10^{-5} 半圓及直線
不含溶劑下 高溫導電度 s/cm(60°C) 及圖譜	--	--		6×10^{-5} 直線	7×10^{-4} 直線

參考文獻

1. 姚培智, 楊宏偉, CHEMISTRY (The CHINESE CHEM. SOC., TAIWAN CHINA) MARCH 1989 Vol. 47 84
2. 王文竹, 唐啟文, CHEMISTRY (The CHINESE CHEM. SOC., TAIWAN CHINA) MARCH 1989 Vol. 97
4. Gauthier, Armand, Muller, Electroresponsive Molecular and Polymeric Systems Vol. 1 46
5. Fiona M. Gray, Solid Polymer Electrolytes, 1991 1
6. Wolfgang H. Meyer Adv. Mater. 1998, 10. No 6 439
7. J. R. MacCALLUM and C. A. VINCENT, Polymer Electrolyte Reviews-2, 1989
8. G. Petersen, P. Jacobsson and L. M. Torell, Electrochimica Acta, Vol. 37, No. 9. 1992 1495-1497
9. Zhaoxiang Wang, Biying Huang, Sumin Wang, Rongjian Xue, Xuejie Huang, and Liquan Chen, J. Electrochem. Soc., Vol. 144, No. 3, March 1997
10. G. Nagasubramanian, A. I. Attia, G. Halpert, Journal of Applied Electrochemistry 24 1994 298-302
11. Z. Jing, B. Carroll and K. M. Abraham, Electrochimica Acta, Vol. 42 No. 17 pp2467-2677
12. G. Pistoia, A. Antonini, G. Wang, Journal of Power Sources 58 996 139-144
13. His-yueh Sung, Yung-yun Wang, and Chi-Chao Wan, J. Electrochem. Soc., Vol. 145, No. 4, April 1998
14. Kyoung-Hee Lee, Jung-Ki Park, Journal of Polymer Science, Vol. 36, 1998 991-997
15. H. S. Choe, J. Giacca, M. Alamgir, and K. M. Abraham, Electrochimica Acta, Vol. 40, No. 13-14, 1995 2289-2293

16. 杜景順, 李桐進, 固態鋰電池中高分子電解質之製備及其特性, 1994
17. 林水來, 陳幹南, 新鑄型聚胺基甲酸乙酯彈性體合成之研究, 1983

造成吸附環境的 pH 值產生變化，所以增加了 Na^+ 離子的競爭能力，所以當加入多量的樹脂會造成吸附率降低的情形。

(表 3)中，我們可以得知在不同的離子濃度時，對相同克數的螯合性環氧樹脂的吸附情況，觀察後發現一個共同的特性，當超過一定的濃度後，螯合性環氧樹脂將不再吸附，而且還有略微下降的趨勢，其中也是對於 Pb^{2+} 離子有較佳的吸附能力，但是在濃度高於 200ppm 時，因為所置換出來的 Na^+ 因環境的改變造成與其他金屬離子產生競爭的現象，以致於所吸附的量稍稍得降低一些。

(圖 17)是以不同吸附時間對於螯合性環氧樹脂，分別吸附 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 三種不同金屬離子所做的吸附率曲線圖。也發現一個共同的特徵，吸附 2hr、6hr、12hr 時，螯合性環氧樹脂對於金屬離子的吸附率隨著時間的增加，其吸附率也逐漸增加，如(表 4)所示，但是經過 12hr 以後，螯合性環氧樹脂已經達到平衡狀態，吸附率並不再因吸附時間的加長而升高。另外我們也以 Cu^{2+} 做了對照組，將吸附環境的溫度升高到 80°C ，在經過兩個小時後發現，吸附率竟高達了 90.7%(表 6)，由於溫度的上升，造成分子間動能增加，使得分子與分子間的碰撞頻率增加，雖

然是短暫的兩個小時的吸附，卻可達到不錯的吸附效果。

	原始濃度 ppm	剩餘濃度 ppm	吸 附 率 (%)
第一次 0.1g	91.04	23.6	74.07
第二次 0.1g	91.04	21.8	76.05

表 5 批次吸附之吸附率比較表

	原始濃度 ppm	剩餘濃度 ppm	吸 附 率 (%)
常溫吸附 24 小時後	101.6	29.15	71.3
80℃ 吸附 2 小時後	96.4	8.96	90.7

表 6 升溫吸附之吸附率比較表

三、熱性質分析^(24,25)

熱重分析

將吸附後含有金屬離子之環氧樹脂，經由熱重分析儀分別在氮氣及空氣的條件下，觀察在吸附各種不同金屬離子後，與未吸附時，對於熱安定性以及抗氧化性的差異為何。

1. 熱安定性

熱安定性，是在氮氣的環境下所做的熱分析。在(圖 18)中的兩曲線，分別各代表了小分子量的環氧樹脂及經過以二硫代胺基甲酸鈉進行鏈延長反應後，生成為螯合性環氧樹脂粉末的熱重分析曲線圖，從(圖 18)中，我們可以很明顯的看出在鏈延長反應前的差異，二者的最初裂解溫度，如(表 7)所示，環氧樹脂大約為 221.8℃，螯合性環氧樹脂粉末則大約是 264.4℃，反應前後相差了有 42.6℃。其次，在殘餘率方面，環氧樹脂大約為 2.3%左右，但是，螯合性環氧樹脂粉末的殘餘率則高達了 24.1%。裂解溫度的延後，以及殘餘率的上升，這個結果所造成的原因，是因為在經過鏈延反應後，分子量上升，使得在燃燒時比較不容易斷鍵，使其不易而形成較小的分子鏈段經燃燒後揮發，另外一個原因可能是在鏈延長的反應中，因為分子間相互得碰撞，使得環氧樹脂產生分枝，即形成類似二唯或三唯的網狀結構，我們會有這樣的懷疑，

是因為在反應後，環氧樹脂在溶劑中有明顯的分層情形，最後所生成螯合性環氧樹脂粉末不溶於任何有機溶劑，所以才會造成現在所觀察到的曲線圖。

	最初裂溫度 (°C)	殘餘率(%)
環氧樹脂	221.8	2.3
螯合環氧樹脂性粉末	264.4	24.1

表 7 環氧樹脂反應前後之氮氣環境最初裂溫度比較表

(圖 19)則是為環氧樹脂及螯合性環氧樹脂粉末的熱重損失一次微分曲線圖，我們可以發現，環氧樹脂及螯合性環氧樹脂粉末的最大裂解溫度，如表 8 所示，分別為 309.4°C 及 315.7°C，其差異並不大，因為其主要的結構一樣都是環氧樹脂，其中所造成 6.3°C 的差異，原因是鏈延長所造成的分子量增加，以及構結更為緊密的結果。但是，螯合性環氧樹脂粉末最大裂解峰的高度卻高出純的環氧樹脂 1.5 倍左右，這所代表的意義是燃燒速率的減低，環氧樹脂最大的燃燒速率為 16.46%/min，而螯合性環氧樹脂粉末則降

低到 10.01%/min 左右，當然，主要的原因就是因為鏈延長反應所形成類似三維的網狀結構。綜合(圖 18)及(圖 19)的結果，可以再度證明，環氧樹脂的分子量確實有增加，而且具有二維或三維結構產生。

	最高裂解溫度 (°C)	最高裂解速率 (%/min)
環氧樹脂	309.4	16.46
螯合環氧樹脂性粉末	315.7	10.01

表 8 環氧樹脂反應前後之氮氣環境最高裂溫度、速率比較表

做過環氧樹脂反應前後的比較後，接下來(圖 20)所顯示的是，螯合性環氧樹脂粉末，在吸附過 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 三種不同金屬離子與吸附前，所做的熱重分析曲線圖，結果發現，吸附金屬離子的環氧樹脂與吸附前的最初裂解溫度如(表 9)所示，分別為 264.4 °C 及 278.1 °C 左右，前後也相差了 13.7 °C，這是因為螯合性環氧樹脂粉末吸附金屬離子後，利用金屬離子當做一種橋(bridge)，類似無機錯合物(inorganic complex)一樣，將二硫代基視為一個配位基，而鍵結

在金屬離子上，因此，螯合性環氧樹脂鏈與鏈之間，多了金屬離子鍵結，所以最大裂解溫度上升了 13.7℃左右。在殘餘率方面，吸附金屬離子後的環氧樹脂並沒有明顯的增加，其中吸附 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 的環氧樹脂，比螯合性環氧樹脂粉末及吸附 Cd^{2+} 的環氧樹脂稍微提升了大約 2%，這可能的原因是 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 的電荷密度較大，對於二硫代基的鍵結能力較強的因子。

	最初裂解溫度(℃)	殘餘率(%)
螯合環氧樹脂性粉末	264.4	24.1
吸附 Cu^{2+} 離子	278.1	26.3
吸附 Cd^{2+} 離子	278.1	24
吸附 Pb^{2+} 離子	278.1	26.3

表 9 螯合樹脂吸附金屬之氮氣環境最初裂解溫度比較表

(圖 21)為螯合性環氧樹脂粉末吸附金屬離子前後的熱重損失一次微分曲線圖，從圖中我們可以看出，最大裂解峰以螯合性環氧樹脂粉末最高，如(表 10)所示，吸附金屬離子的環氧樹脂有略為降低的現象，從 10.01%/min 減少到 9.12%/min 及 8.73%/min，這代表了因為金屬離子對環氧樹脂產生了離子鍵結

的原故，使得環氧樹脂較不容易燃燒，而其燃燒速率降低，其最大裂解溫度，如(表 10)所示，螯合性環氧樹脂粉末約為 315.7℃ 左右，吸附 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 的環氧樹脂升高為 338.2℃，而吸附 Cd^{2+} 的環氧樹脂更上升到 350.7℃，會有如此的變化，其原因是因為離子半徑的大小不同所造成的，因為 Cd^{2+} 為路易士軟酸，所以對螯合性環氧樹脂上的二硫代基有較大的吸引力，所以最大裂解溫度會升高到 350.7℃， Pb^{2+} 雖為路易士軟酸，但其離子半徑大， Cu^{2+} 則為中性酸且離子半徑比 Cd^{2+} 要大，雖產生離子架橋的效果，但是因離子較大，所以破壞原有的結構，才造成最高裂解溫度略為降低。

	最高裂解溫度 (°C)	最高裂解速率 (%/min)
螯合環氧樹脂性粉末	315.7	10.01
吸附 Cu^{2+} 離子	338.2	9.12
吸附 Cd^{2+} 離子	350.7	8.73
吸附 Pb^{2+} 離子	338.2	9.12

表 10 螯合樹脂吸附金屬之氮氣環境最高裂解溫度、速率比較表

2. 抗氧化性

抗氧化性測試，是在空氣的環境中所做熱重分析圖，(圖 22)中的兩曲線分別為螯合性環氧樹脂粉末及環氧樹脂之熱重分析圖，從圖中我們可以發現，反應後的環氧樹脂粉末，其最初裂解溫度比未反應的環氧樹脂延後大約 50°C ，最初裂解溫度如(表 11)所示，這因為反應後的環氧樹脂粉末，分子量大幅增加，及所造成的三維結構的影響，使得環氧樹脂粉末在燃燒時，較不易被空氣中的氧進行氧化反應。從圖中我們也可以明顯得看出，螯合性環氧樹脂粉末產生多段裂解才現象，因為在螯合性環氧樹脂粉末中有硫、氮兩種原子存在於主鏈中，這兩種原子在不同的時間與氧進行氧化反應，所以在(圖 22)顯示出兩段裂解。

	最初裂解溫度($^{\circ}\text{C}$)	第二段最初裂解溫度($^{\circ}\text{C}$)	殘餘率(%)
環氧樹脂	224.3	—	1.8
螯合環氧樹脂性粉末	274.4	452.1	2.1

表 11 環氧樹脂反應前後之空氣環境最初裂解溫度比較表

(圖 23)則為螯合性環氧樹脂粉末與環氧樹脂之熱重損失一次微分圖，如(表 12)所示，雖然反應後的環氧樹脂粉末，其第一段裂解溫度沒有升高，但是燃燒速率有明顯得降低，從 20.23%/min 降為 9.79%/min 左右，反應後低了一倍，這也是因為硫、氮的存在、分子量的提升、結構緊密所致。在螯合性環氧樹脂粉末的一次微分曲線中，出現的兩個裂解峰，這是硫原子及氮原子分別與氧產生氧化反應，而生成 SO₂ 及 NO₂ 揮發之故。

	最高裂解溫度(°C)	最高裂解速率(%/min)	第二段最高裂解溫度(°C)	第二段最高裂解速率(%/min)
環氧樹脂	313.2	20.23	—	—
螯合環氧樹脂性粉末	305.9	9.79	315.7	10.01

表 12 環氧樹脂反應前後之空氣環境最高裂解溫度、速率比較表

比較螯合性環氧樹脂粉末與其吸附不同金屬 Pb²⁺、Cu²⁺、Cd²⁺後，所做的空氣環境之熱重分析圖(圖 24)發現，未吸附金屬的環氧樹脂，最初裂解的曲線比吸附金屬後要來得平緩，造成這種現象的原因是，

環氧樹脂吸附金屬後，即產生了離子架橋的效果，所以不容易裂解，但在溫度升高到足以破壞離子架橋，就會迅速的解離而造成重損失。再從整體的曲線分佈來看，吸附金屬後，沒有多段裂解的現象產生，而且第二段裂解的溫度有往前位移的現象，如(表 13)所示，因為在氧的助燃下，使得金屬與氧進行氧化反應，造成裂解，以離子半徑的觀點來看，其半徑大小的順序為 $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+}$ ，半徑越大者，則越容易丟電子，換句話說，半徑越大者則容易被氧化，從分析圖來看 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 兩金屬大約在 $420^{\circ}C$ 左右即發生裂，半徑最小 Cd^{2+} 則一直持續到約 $448.4^{\circ}C$ 才產生裂解。

	最初裂解溫度 ($^{\circ}C$)	第二段最初裂 解溫度($^{\circ}C$)	殘餘率 (%)
螯合環氧樹脂性粉末	274.4	452.1	2.1
吸附 Cd^{2+} 離子	278.1	448.4	1.7
吸附 Cu^{2+} 離子	278.1	424.1	1.6
吸附 Pb^{2+} 離子	278.1	418.3	1.7

表 13 螯合樹脂吸附金屬之空氣環境最初裂解溫度比較表

(圖 25)則為螯合性環氧樹脂粉末與其吸附金屬後之熱重損失一次微分圖，圖中我們可以得知，最初裂解溫度並沒有明顯的差異，不同的是在裂解速率，吸附金屬後的環氧樹脂，從原來的 20.23%/min 降低到 9.79%/min、8.72%/min，如(表 14)所示，這是因為打斷離子鍵結所造成的結果，在第二段的裂解峰，所代表的是氧化反應的現象，以 Pb^{2+} 最早裂解，且裂解之速率最快，其次為 Cu^{2+} ，最後裂解的是 Cd^{2+} ，他們裂解之溫度及速率如表 14 所示， Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 及 Pb^{2+} 的氧化裂解溫度分別為 474.7℃、457.2℃ 及 442.1℃，因 Pb^{2+} 的離子半徑最大，容易丟電子，對於二硫代基的吸引力相對其他兩金屬要小，所以含 Pb^{2+} 的環氧樹脂氧化最早，且速率也高達 13.78%/min，然後依離子半徑大小，依次遞減。

	最高裂解溫度(°C)	最高裂解速率(%/min)	第二段最高裂解溫度(°C)	第二段最高裂解速率(%/min)
螯合環氧樹脂性粉末	313.2	20.23	479.7	5.65
吸附 Cd^{2+} 離子	299.4	9.79	474.7	6.57
吸附 Cu^{2+} 離子	303.2	8.72	457.2	8.64
吸附 Pb^{2+} 離子	295.6	9.79	442.1	13.78

表 14 螯合樹脂吸附金屬之空氣環境最高裂解溫度、速率比較表

五、結論

- 一、經過鏈延長反應後的環氧樹脂，不僅造成不溶性，而且也成功的將具吸附金屬子的官能基引入到環氧樹脂的主鏈中，形成螯合性環氧樹脂粉末。
- 二、螯合性環氧樹脂已成功的吸附金屬離子，其中對於 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附能力最好，吸附率可以高達 95% 左右，對 Cu^{2+} 的吸附率也有達到 70% 左右。
- 三、熱重分析的結果顯示，環氧樹脂因分子量增加其熱安定隨之增加，此外吸附金屬後的離子架橋，熱安定性有提升的現象；在抗氧化性上，則是因為金屬離子的氧化作用降低了環氧樹脂的抗氧化性。

參考文獻

1. . Akelah, A. and. Moet, A., “Functionalized Polymers and Their Applications”, CHAPMAN AND HALL, Inc., N. Y. 1900
2. Lee, H. and Neville, K., “Handbook of epoxy resins”, McGraw-Hill, Inc., N. Y. 1972
3. DiStasio, J. I., “Epoxy Resin Technology”, Park Ridge, N. J. :Noyes Data, 1982
4. Mortag, M. and Moeckel, K., Chem. Z, **20**, 101(1980)
5. Hofman, A. W., chem. Ber., **8**, 105(1875)
6. Gattow, G. and Hahnkam, V., Z. Anorg. Allg. Chem., **364**, 161(1969)
7. Cavell, K. J., Hill, J. O. and Magee, R. J., J. Inorg. Nucl. Chem., **41**, 1277(1979)
8. Dimond, A. E. et al. Phytopathology, **33**, 1095(1943)
9. ZhiXing Su, Xun Lu, XiJun Chang, J. Appl. Polym. Sci., **71**, 819(1999)
10. Takeo Saegusa and Akira Yamada, J. Appl. Polym. Sci., **21**, 2481(1977)
11. Takeo Saegusa and Keizo Hayashi, Polym. J., **4**, 403(1978)
12. A. Lezzi, S. Cobinaco, A. Roggero, J. Appl. Polym. Sci.,: Part A: Polym. Chem. **32**, 1877(1994)

13. A. Lezzi, S. Cobinaco, A. Roggero, J. Appl. Polym. Sci., **54**, 889(1994)
14. Abd El-Rehim, H.A., El-Asyed A. and Ali, A. M., J. Appl. Polym. Sci., **76**, 125(2000)
15. LingZhi Meng, Ling Hu and YuanYin Chen, J. Appl. Polym. Sci., **76**, 1457(2000)
16. Kalir, R.; Deshe, A. and Berkovitz, H., J Am Chem. Soc., **101**, 4249(1997)
17. Chen, Y. Y., Lu, X. R., and Song, X. P., Polym., **3**, 122(1990)
18. Cobianco, S., Lezzi, A. and Scotti, R., Reactive and Functional Polymer, **43**, 7, (2000)
19. Warshawsky, A., Angew. Makromol. Chem., **171**, 109(1982)
20. Douglas A. Skoog, James J. Leary, "Principles of Instrumental Analysis" Saunders College Publishing, U. S. 1992
21. 陳道達 譯，熱分析，渤海堂文化事業有限公司，1992
22. 陳靜生，水環境化學，曉園出版社，1992
23. B. E. Douglas, D. H. McDaniel and J. J. Alexander, "Concepts and Models of Inorganic Chemistry" John Wiley and Sons, Inc., 1994

表 1 pH 值對於不同金屬離子之吸附率比較表

pH	Cu ²⁺				Cd ²⁺				Pb ²⁺			
	原始濃度 ppm	剩餘濃度 ppm	吸附率 (%)		原始濃度 ppm	剩餘濃度 ppm	吸附率 (%)		原始濃度 ppm	剩餘濃度 ppm	吸附率 (%)	
1	105.78	104.78	0.95		102.06	101.58	0.47		107.8	83.67	22.38	
3	100.24	95.55	4.68		99.51	96.06	3.47		98.34	76.33	22.38	
5	85.28	68.47	19.71		99.12	15.56	84.30		86.76	3.23	96.28	
7	95.16	45.17	52.53		100.56	7.08	92.96		81.43	4.52	94.45	
9	100.05	28.28	71.73		96.9	6.67	93.12		83.19	7.05	91.53	

表 2 螯合性環氧樹脂量對於不同金屬離子之吸附率比較表

環氧樹脂 (g)	Cu ²⁺			Cd ²⁺			Pb ²⁺		
	原始濃度	剩餘濃度	吸附率	原始濃度	剩餘濃度	吸附率	原始濃度	剩餘濃度	吸附率
	ppm	ppm	(%)	ppm	ppm	(%)	ppm	ppm	(%)
0.1		19.64	75.75		4.34	95.21		3.57	96.55
0.3		23.77	70.65		5.31	94.14		4.9	95.27
0.5	81	40.61	49.86	90.58	26.1	71.19	103.53	6.48	93.74
1.0		74.28	8.30		64.08	29.26		7.25	93.00
1.5		78.63	2.93		69.24	23.56		8.05	92.22

表 3 螯合性環氧樹脂對於不同金屬離子濃度之吸附率比較表

Cu ²⁺				Cd ²⁺				Pb ²⁺			
原始濃度 ppm	剩餘濃度 ppm	吸附濃度 ppm		原始濃度 ppm	剩餘濃度 ppm	吸附濃度 ppm		原始濃度 ppm	剩餘濃度 ppm	吸附濃度 ppm	
8.3	0.5	—		18.12	1.04	—		22.56	1.93	—	
21.7	0.7	—		39.1	1.6	—		42.7	2.14	—	
58.8	13.5	45.3		58.37	1.7	56.67		91.3	4.31	86.99	
127	79.7	47.3		142.6	68.98	73.62		167.81	23.28	144.53	
212.34	168.29	44.05		229.7	162.4	67.3		240.25	110.3	129.95	

表 4 吸附時間對於不同金屬離子之吸附率比較表

吸附時間 (hr)	Cu ²⁺			Cd ²⁺			Pb ²⁺		
	原始濃度 ppm	剩餘濃度 ppm	吸附率 (%)	原始濃度 ppm	剩餘濃度 ppm	吸附率 (%)	原始濃度 ppm	剩餘濃度 ppm	吸附率 (%)
2	61.4	41.8	31.92		29.87	57.44	50.2	22.44	55.30
6		30.2	50.81		16.83	76.02		10.58	78.92
12	61.4	17.58	71.37	70.19	4.47	93.63	50.2	3.71	92.61
24		17	72.31		4.29	93.89		1.98	96.06
36		16.33	73.40		3.74	94.67		1.67	96.67

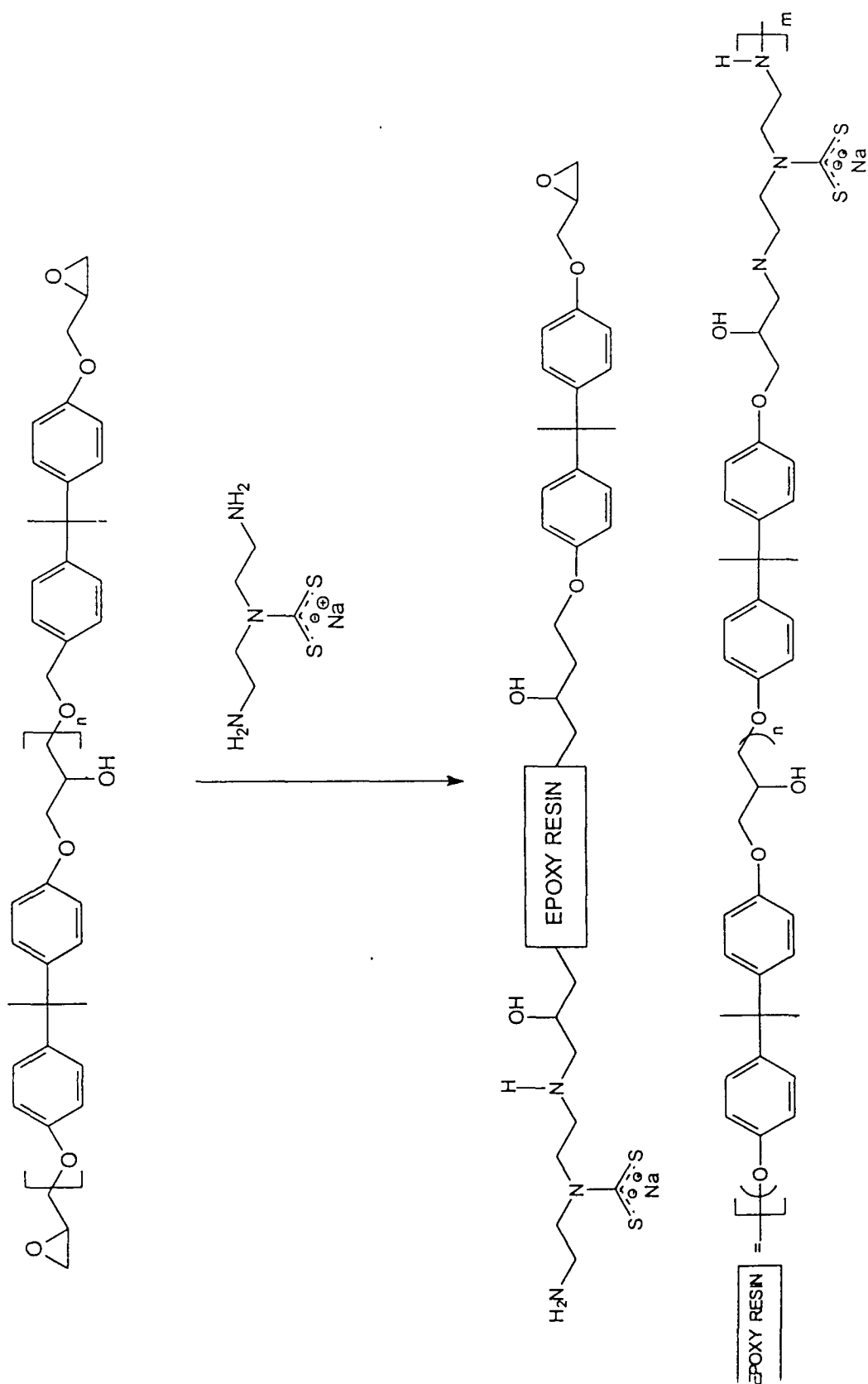


圖 5 含二硫代氨基甲酸鹽之環氧樹脂之反應式

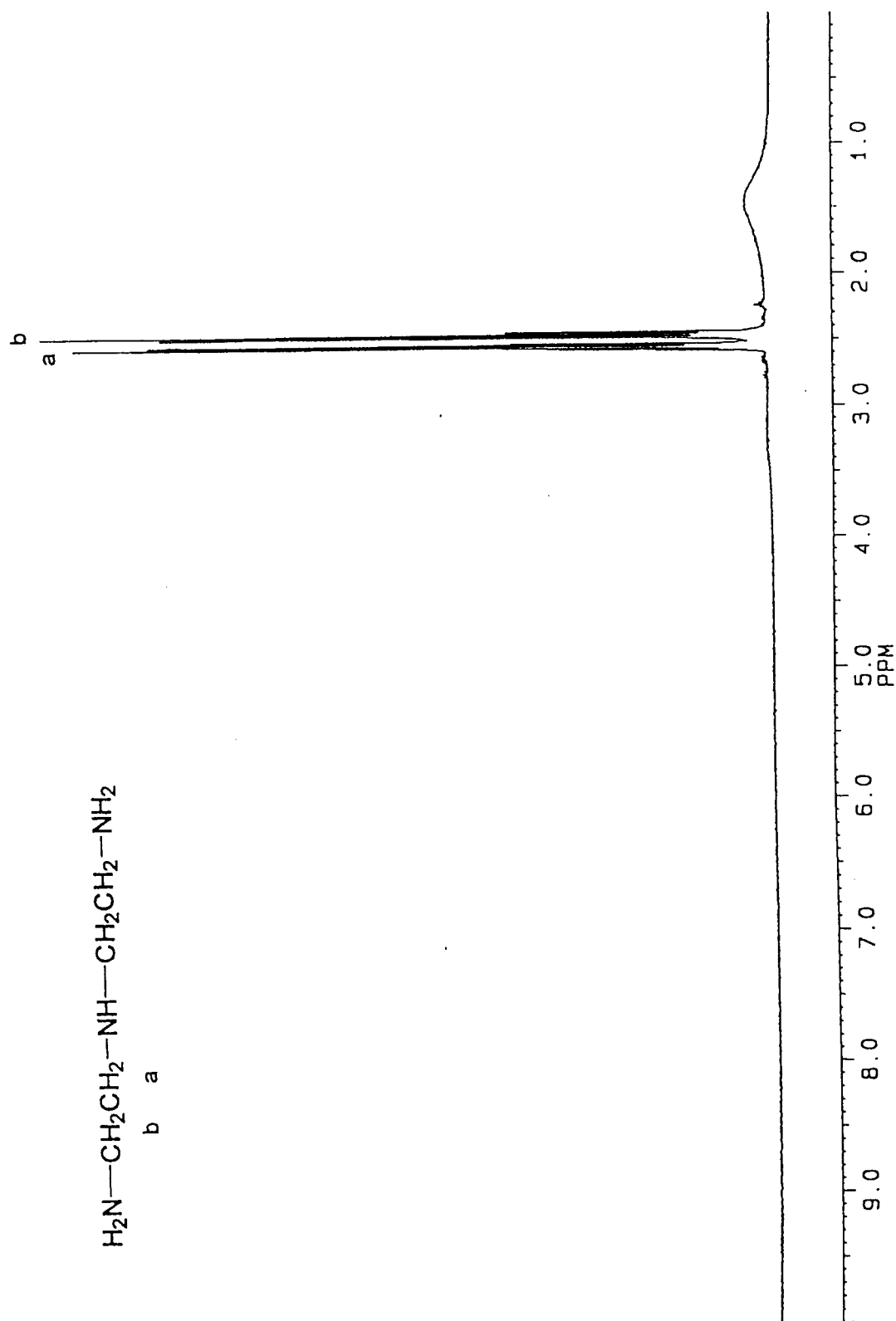
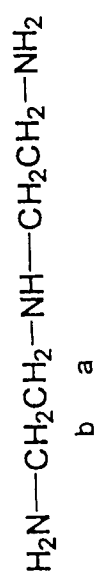


圖 6 diethylene triamine (DETA) 之 ¹H-NMR 光譜圖

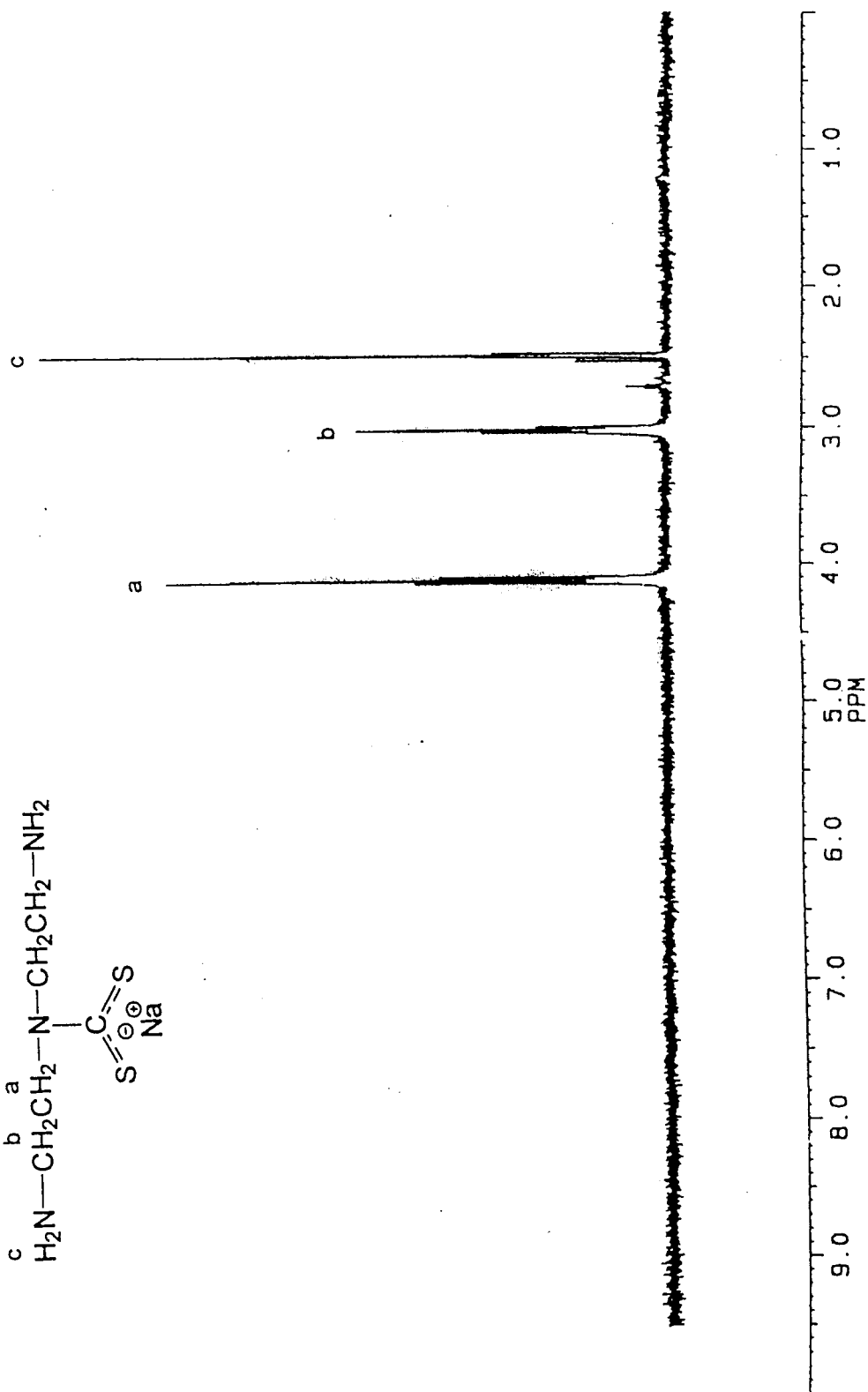
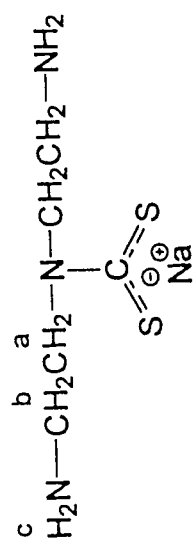


圖 7 DETA-CS₂ 之 ^1H -NMR 光譜圖

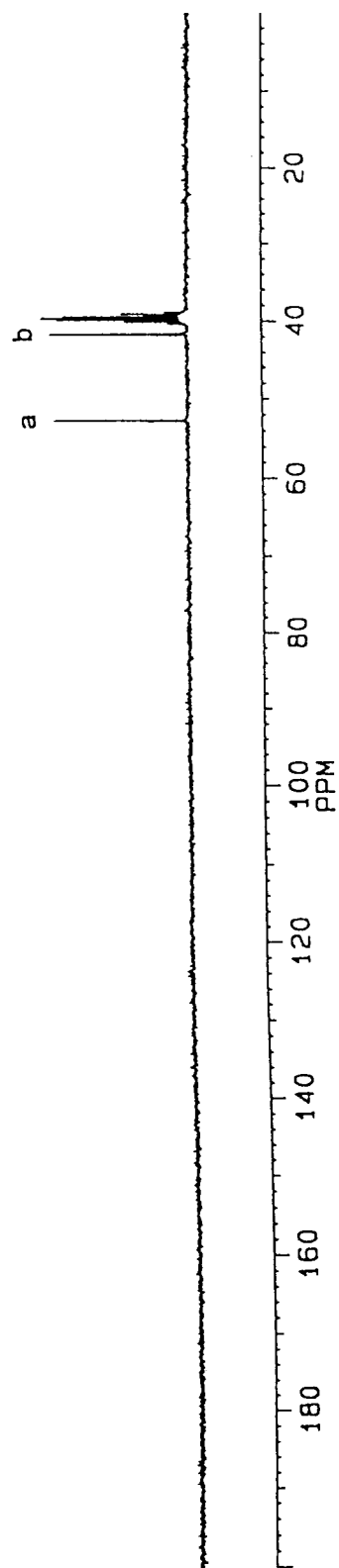
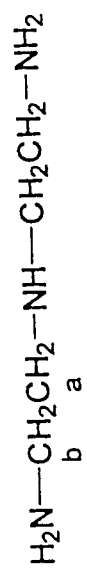


圖 8 diethylene triamine (DETA) 之 ^{13}C -NMR 光譜圖

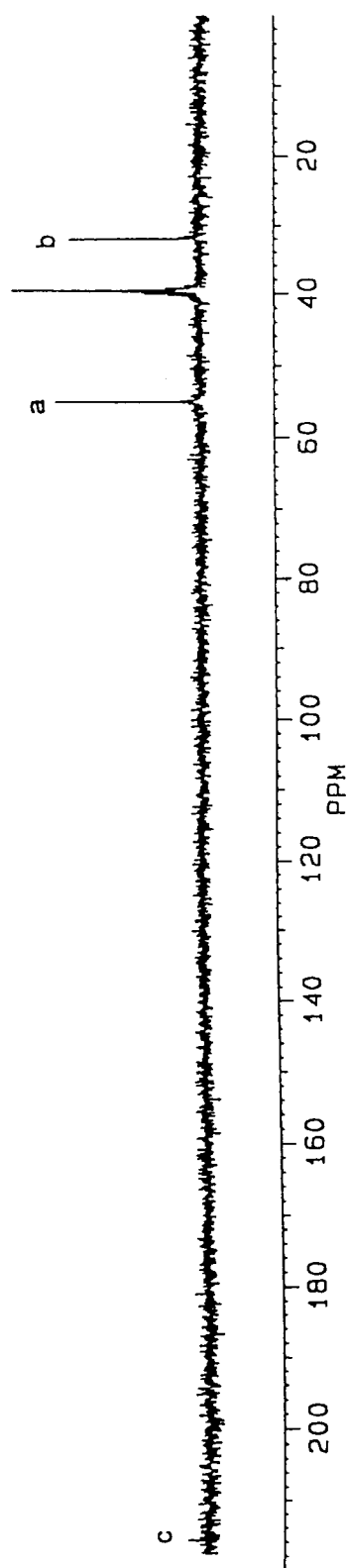
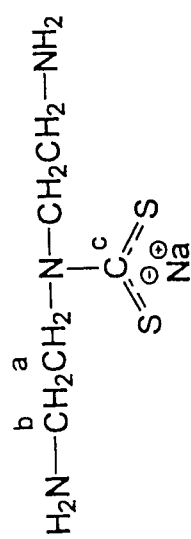


圖 9 DETA-CS₂ 之 ^{13}C -NMR 光譜圖

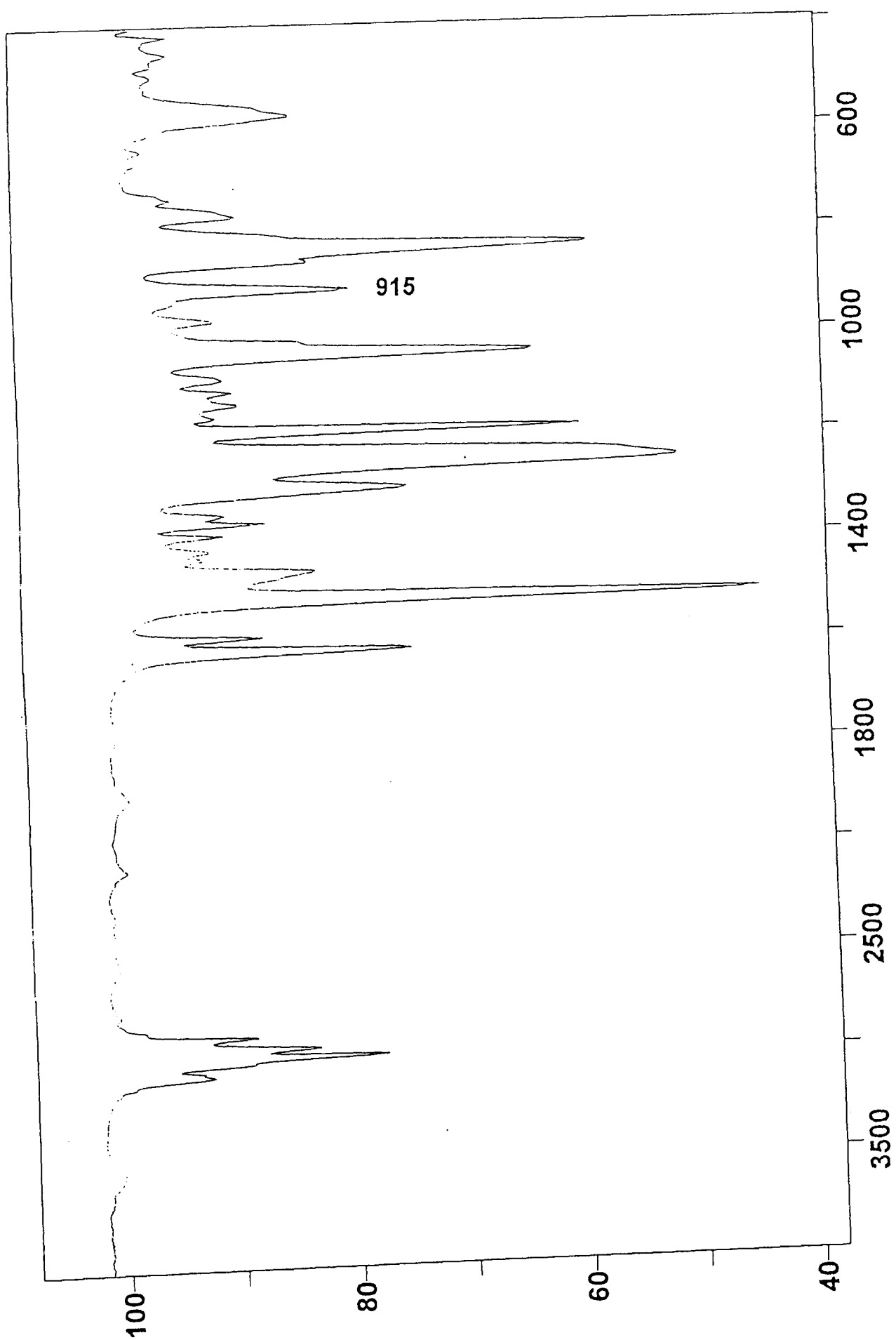


圖 10 EPOXY-127 之 IR 光譜圖

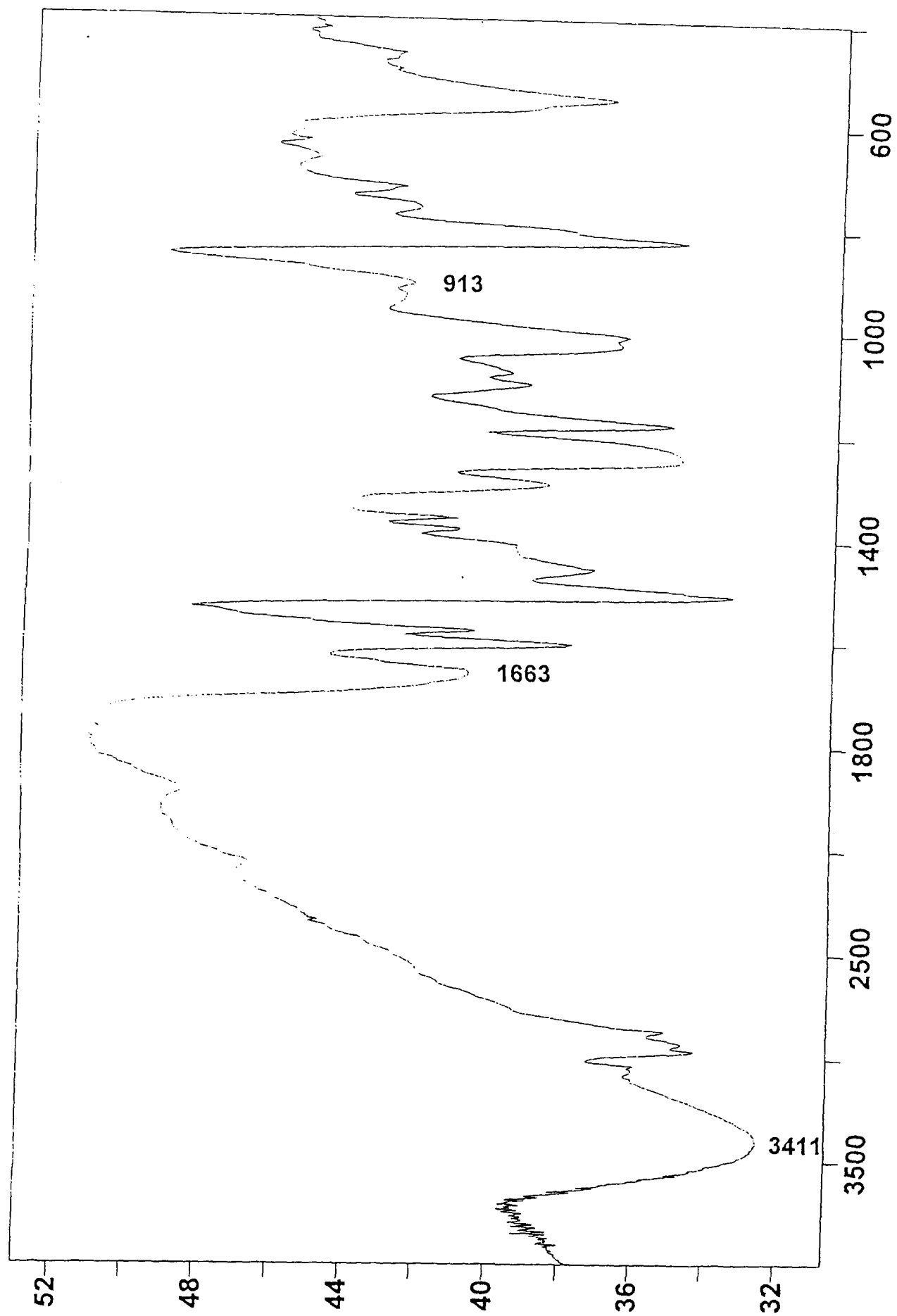


圖 11 聚合性環氧樹脂之 IR 光譜圖

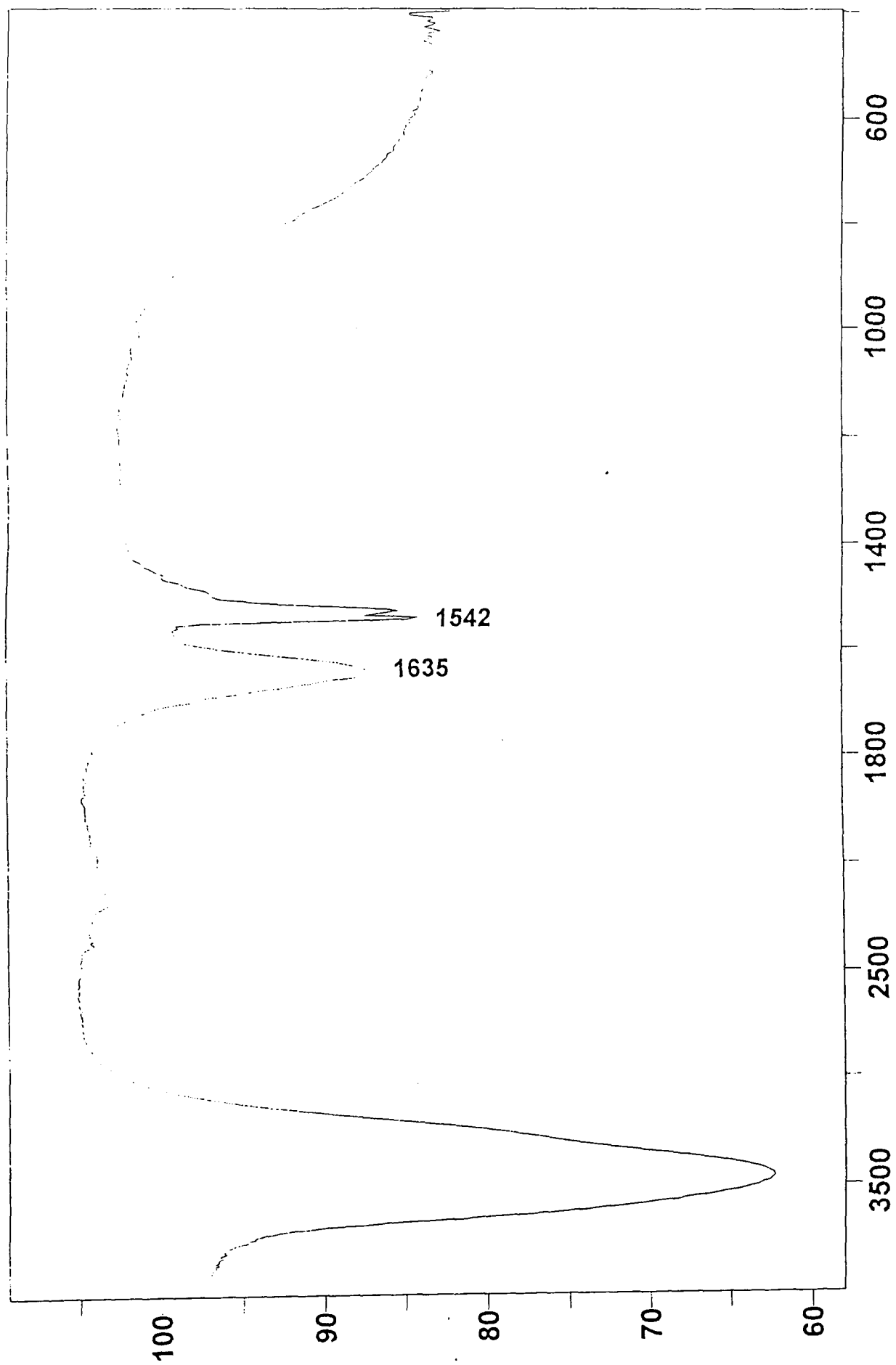


圖 12 CS₂ 之 IR 光譜圖

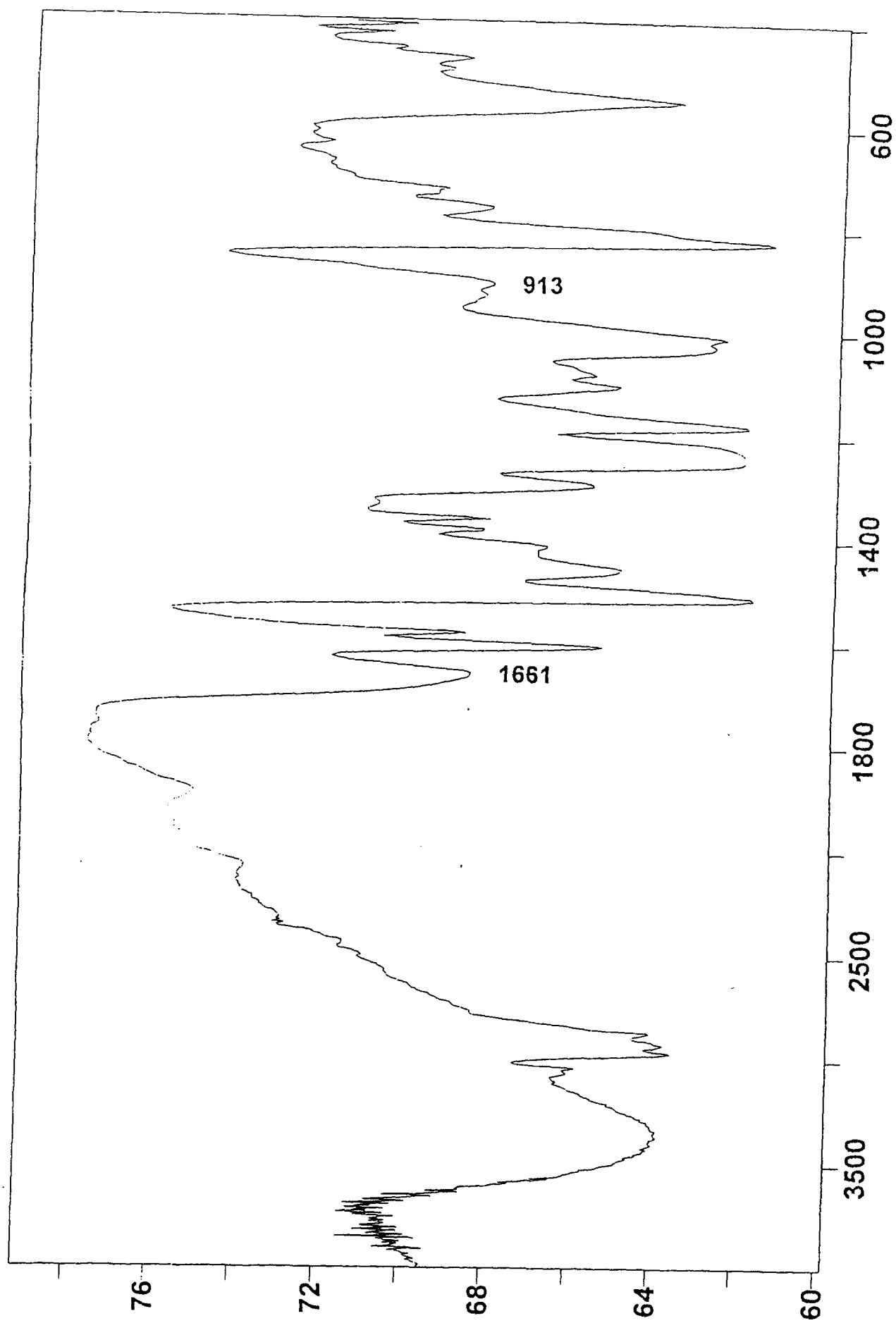


圖 13 螯合性環氧樹脂吸附 Cu^{2+} 離子之 IR 光譜圖

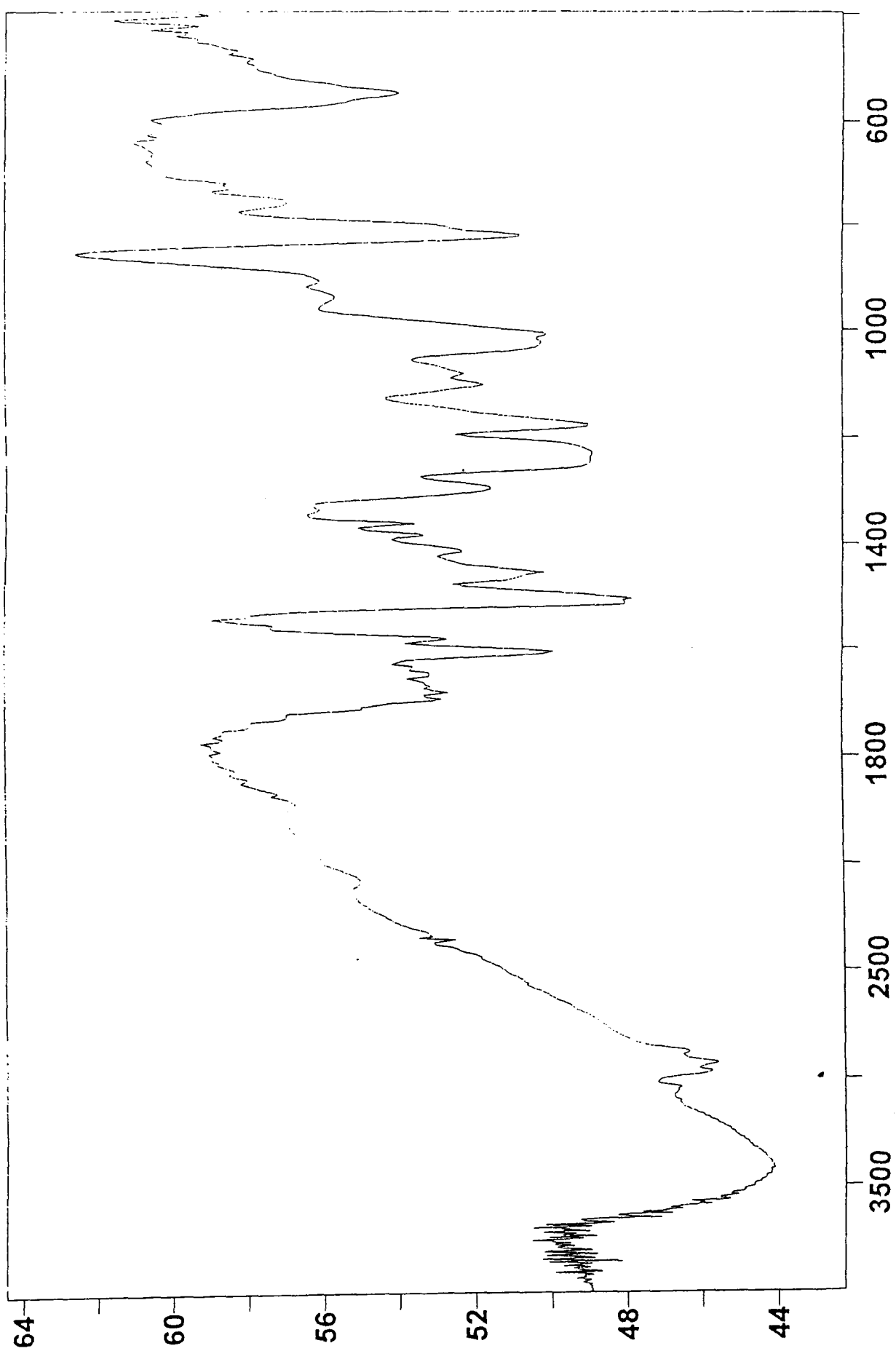


圖 14 螯合性環氧樹脂吸附 Cu^{2+} 離子酸洗後之 IR 光譜圖

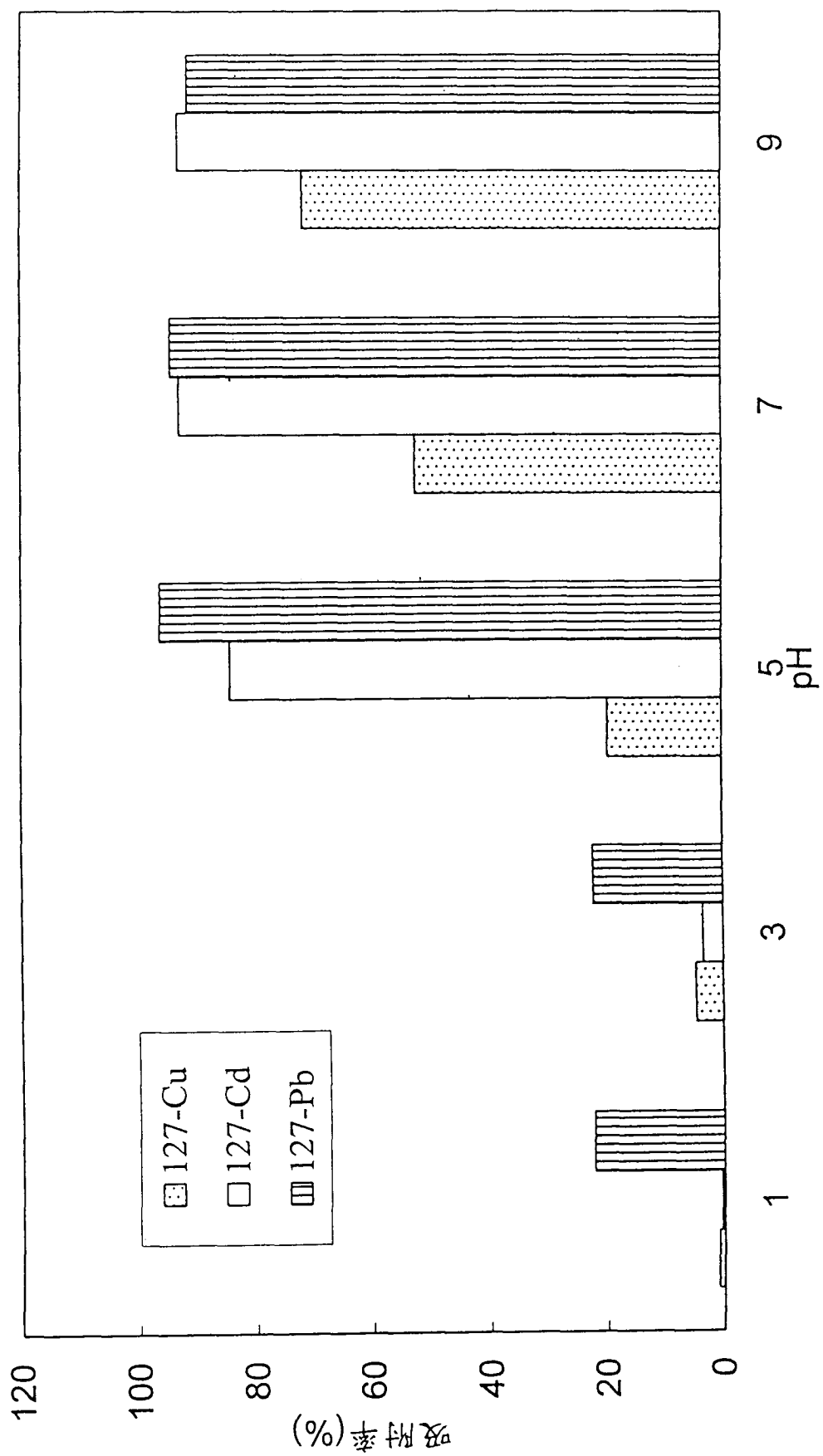


圖15 pH值對於不同金屬離子之吸附率比較圖

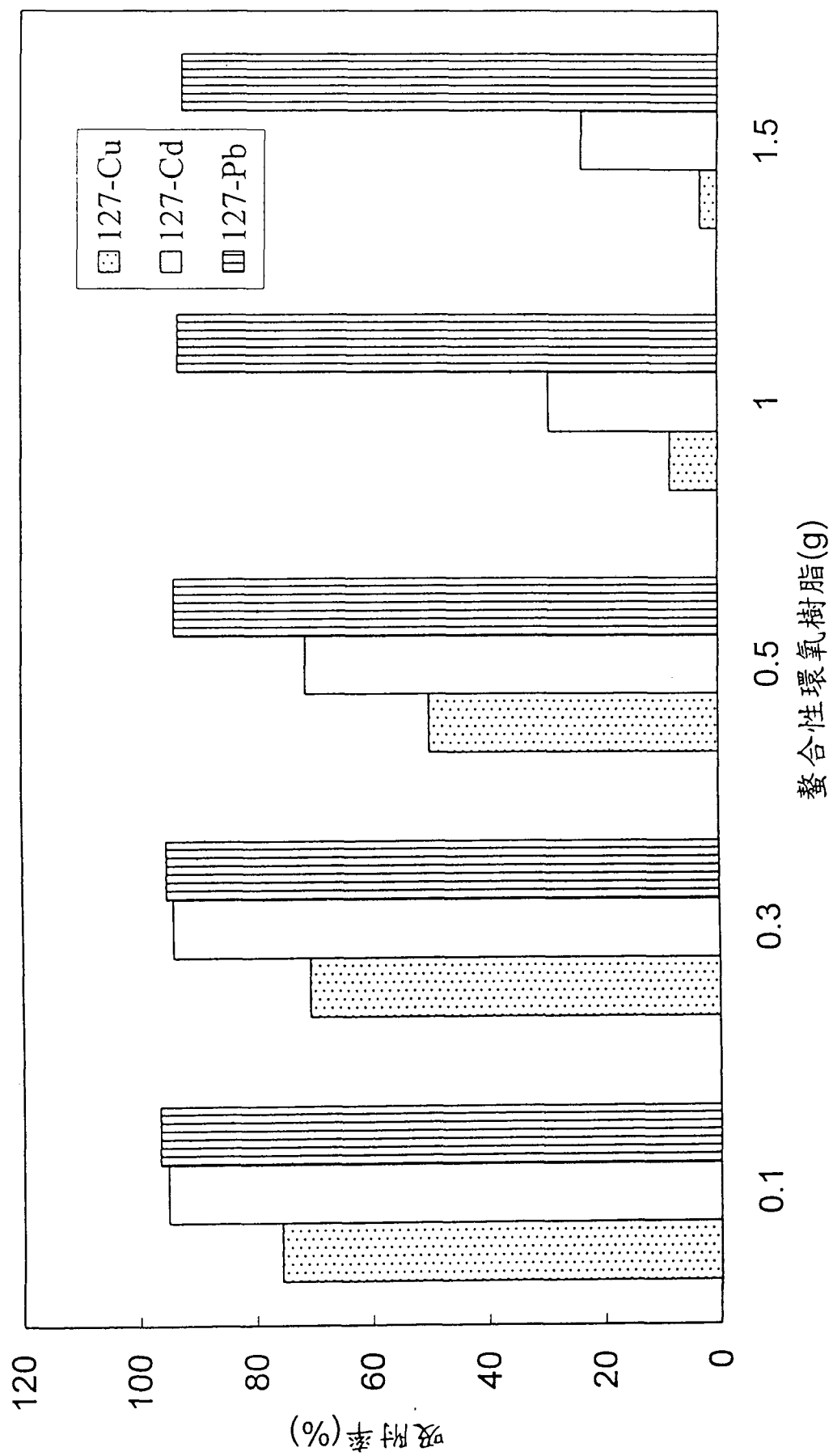


圖16 螯合性環氧樹脂量對於不同金屬離子之吸附率比較圖

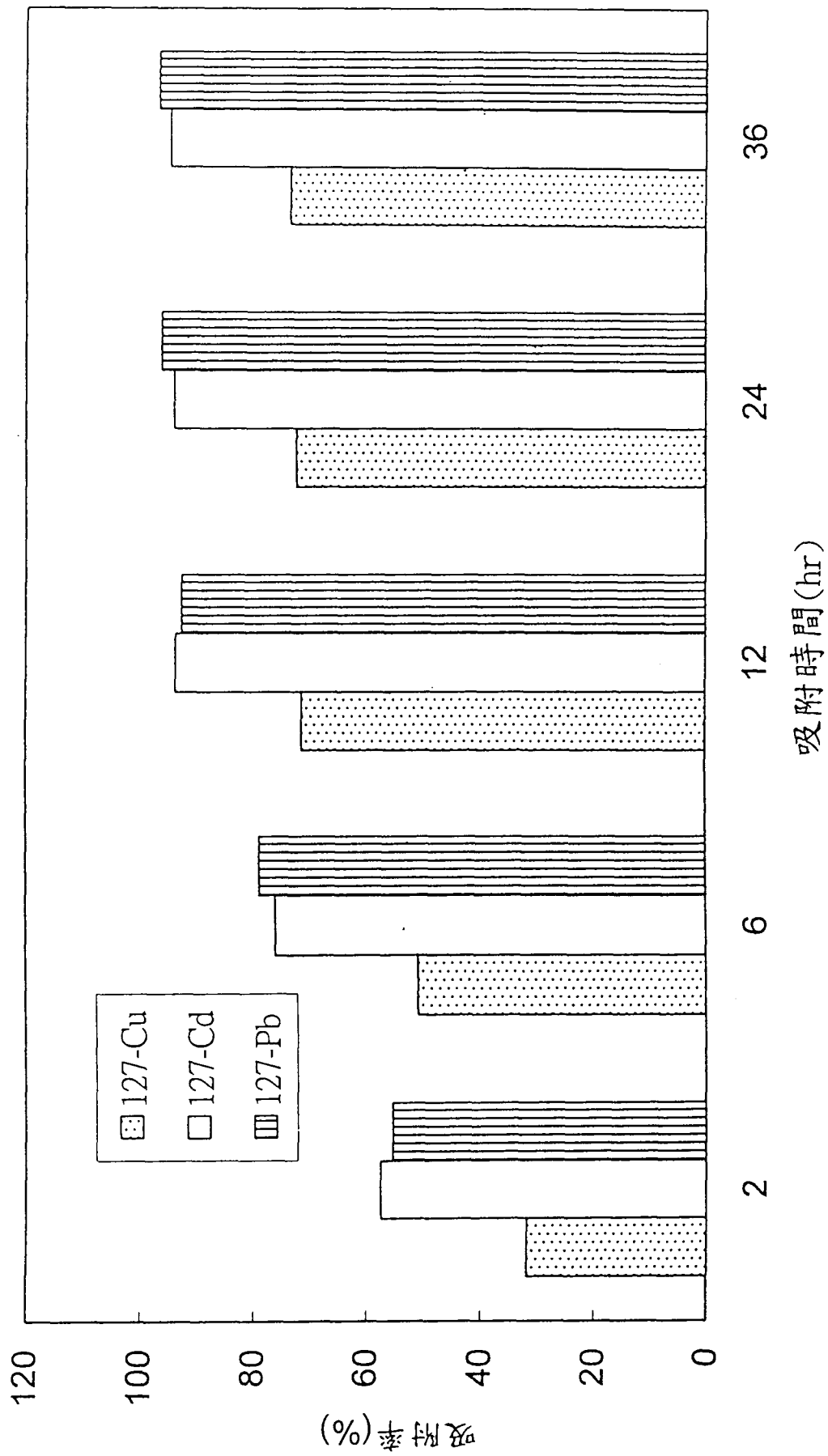


圖17 吸附時間對於不同金屬離子之吸附率比較圖

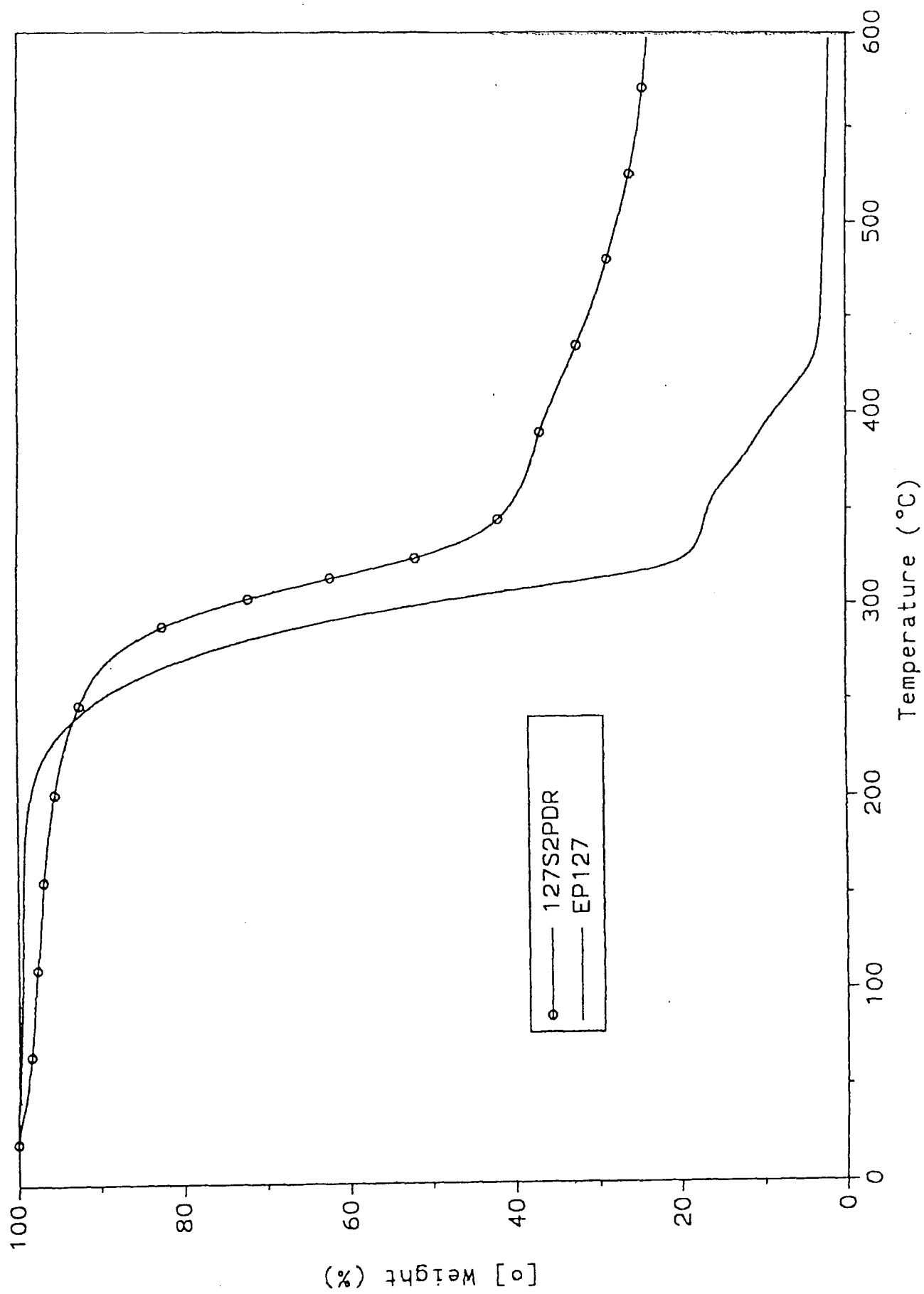


圖 18 環氧樹脂經鏈延長反應前後在氮氣中之熱重分析圖

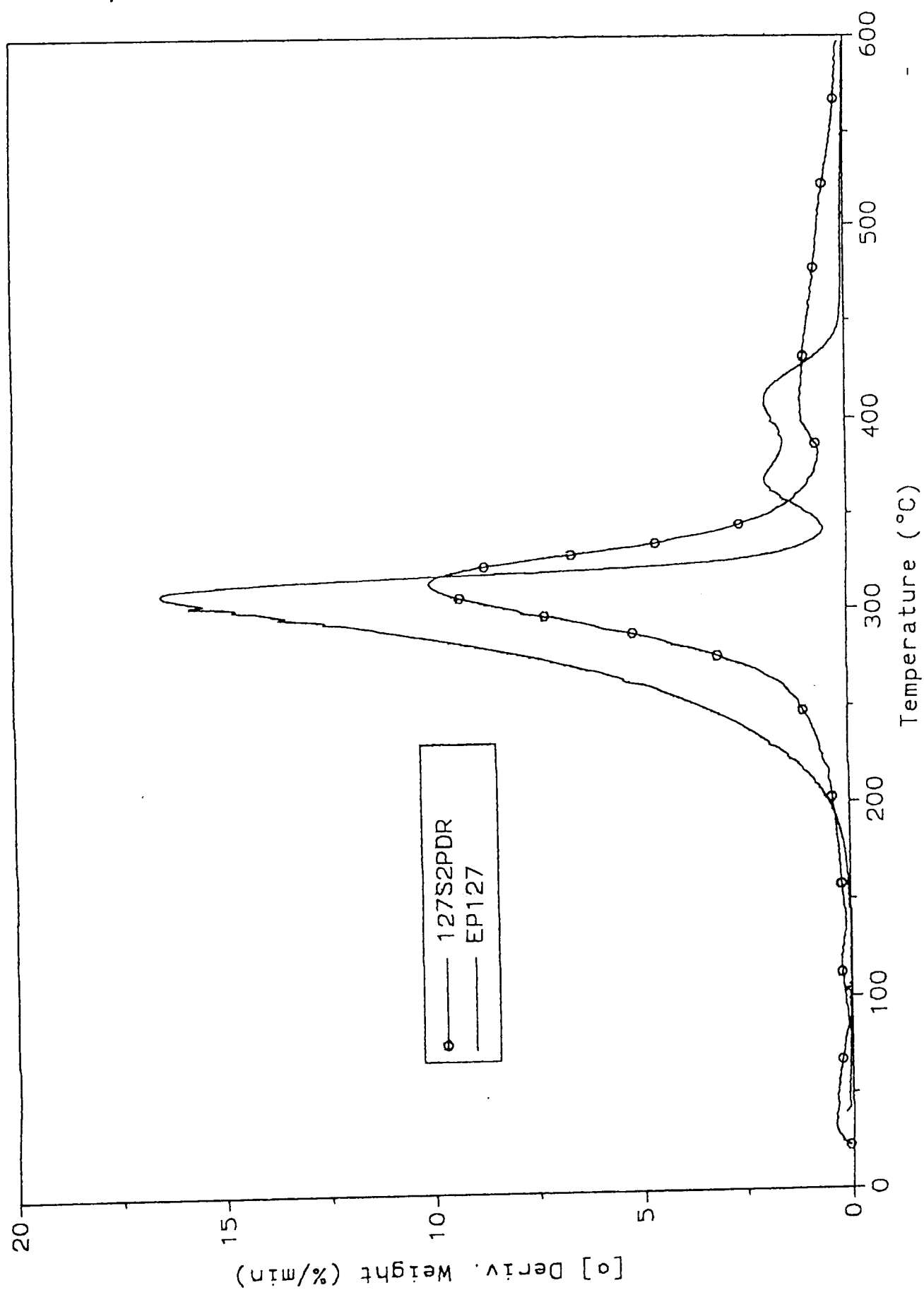


圖 19 整合性環氧樹脂吸附金屬離子在氮氣中之熱重分析圖

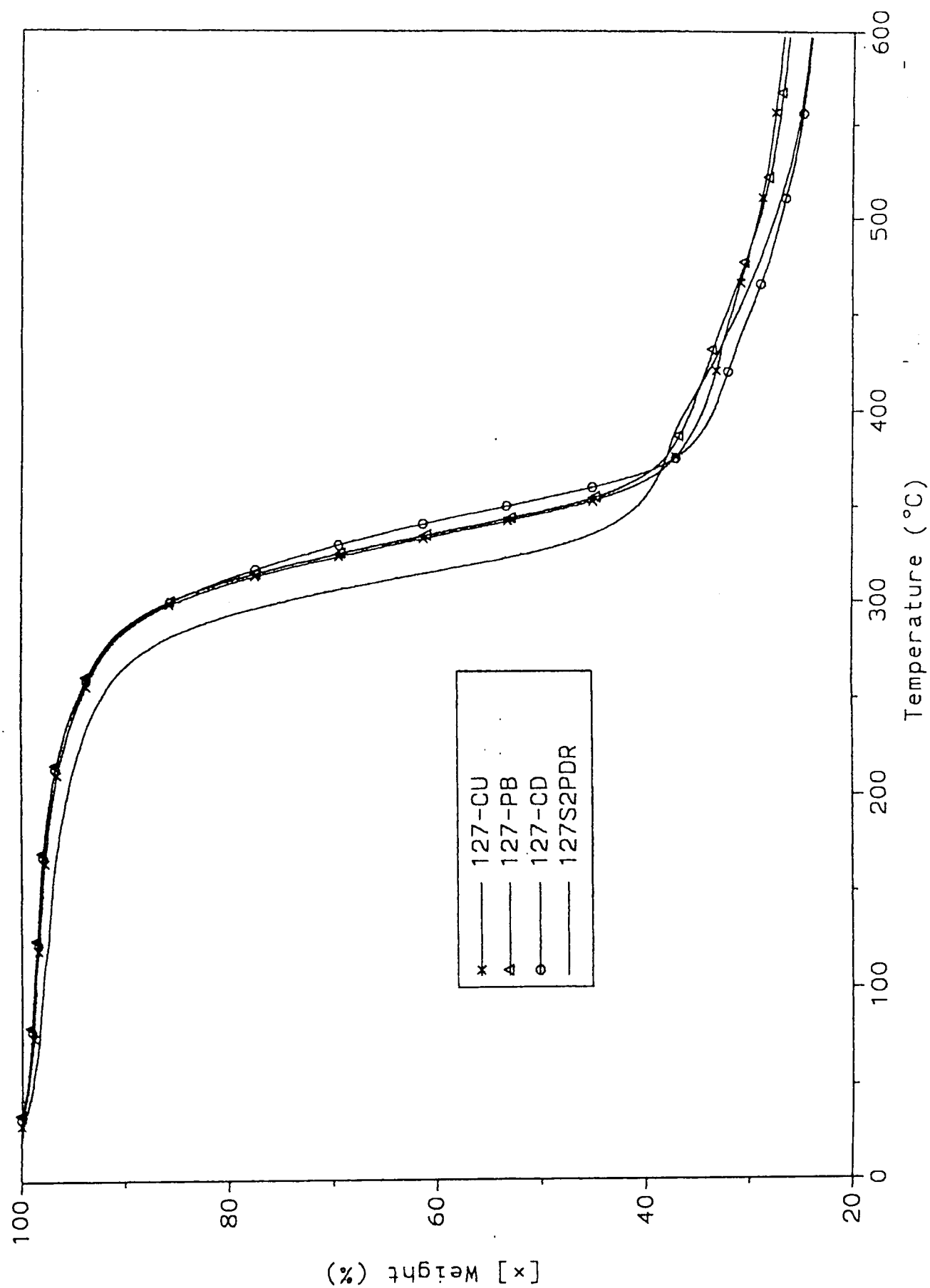


圖 20 環氧樹脂經鏈延長反應前後在氮氣中之一次微分圖

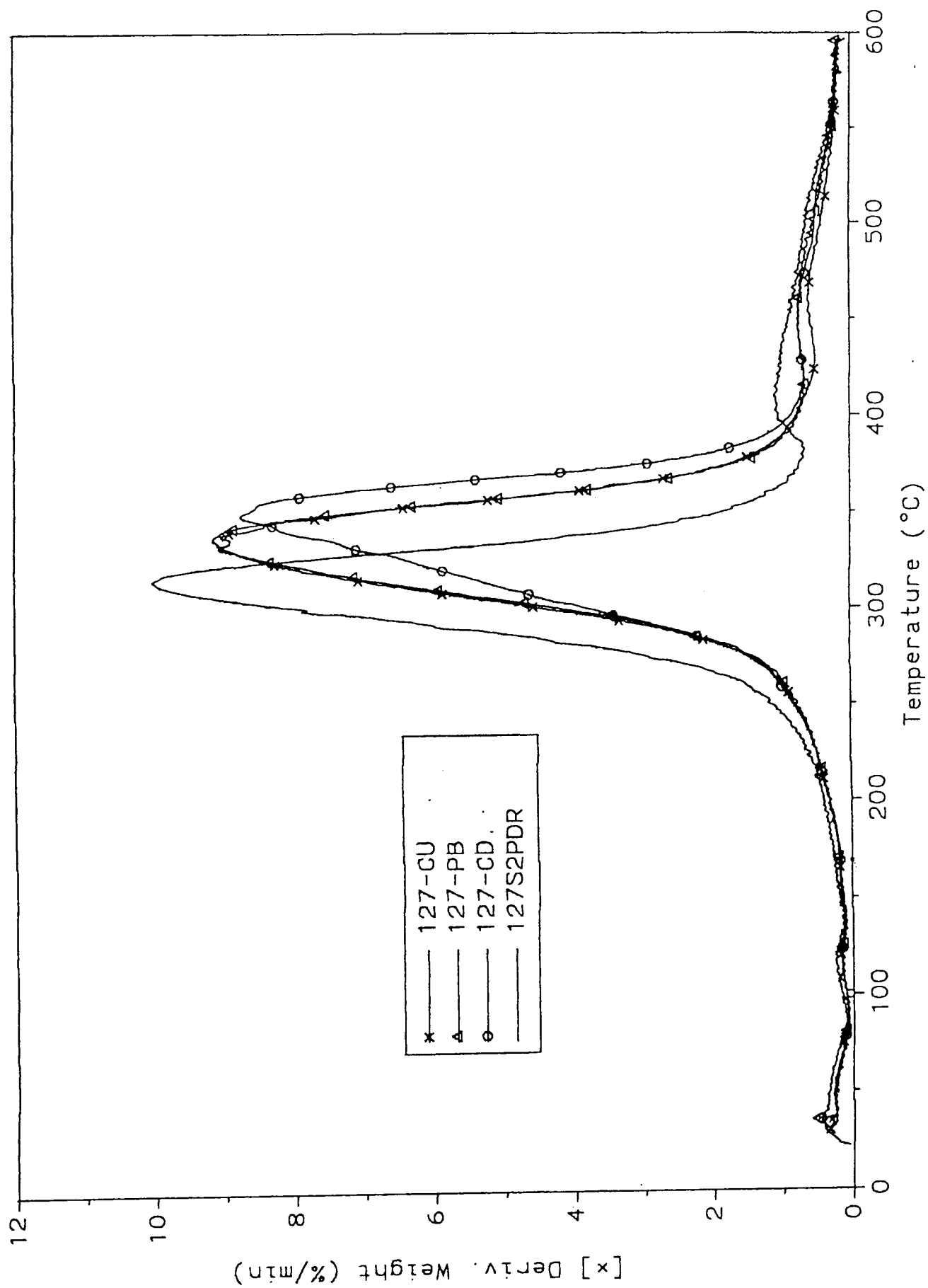


圖 21 螯合性環氧樹脂吸附金屬離子在氮氣中之一次微分圖

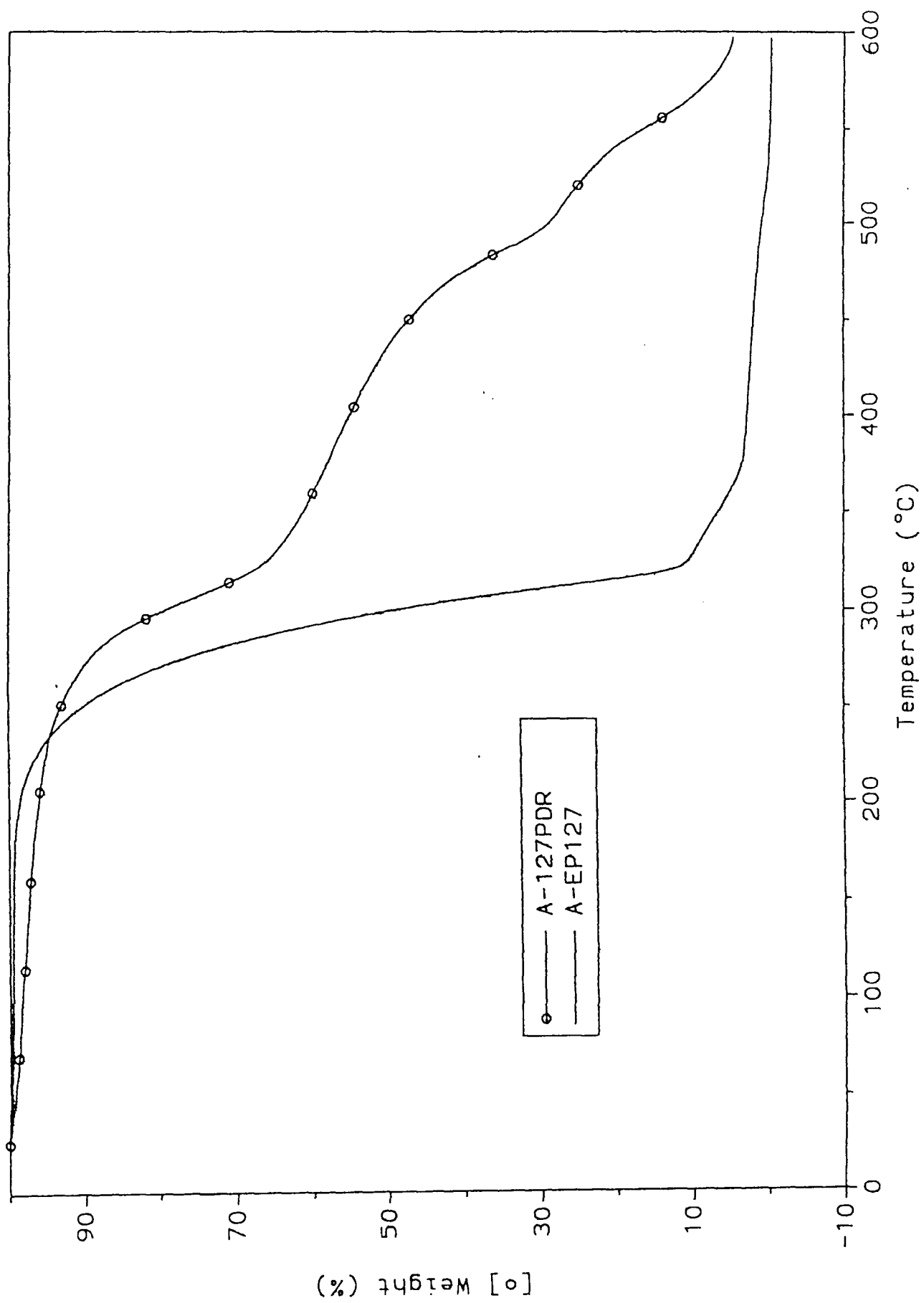


圖 22 環氧樹脂經鏈延長反應前後在空氣中之熱重分析圖

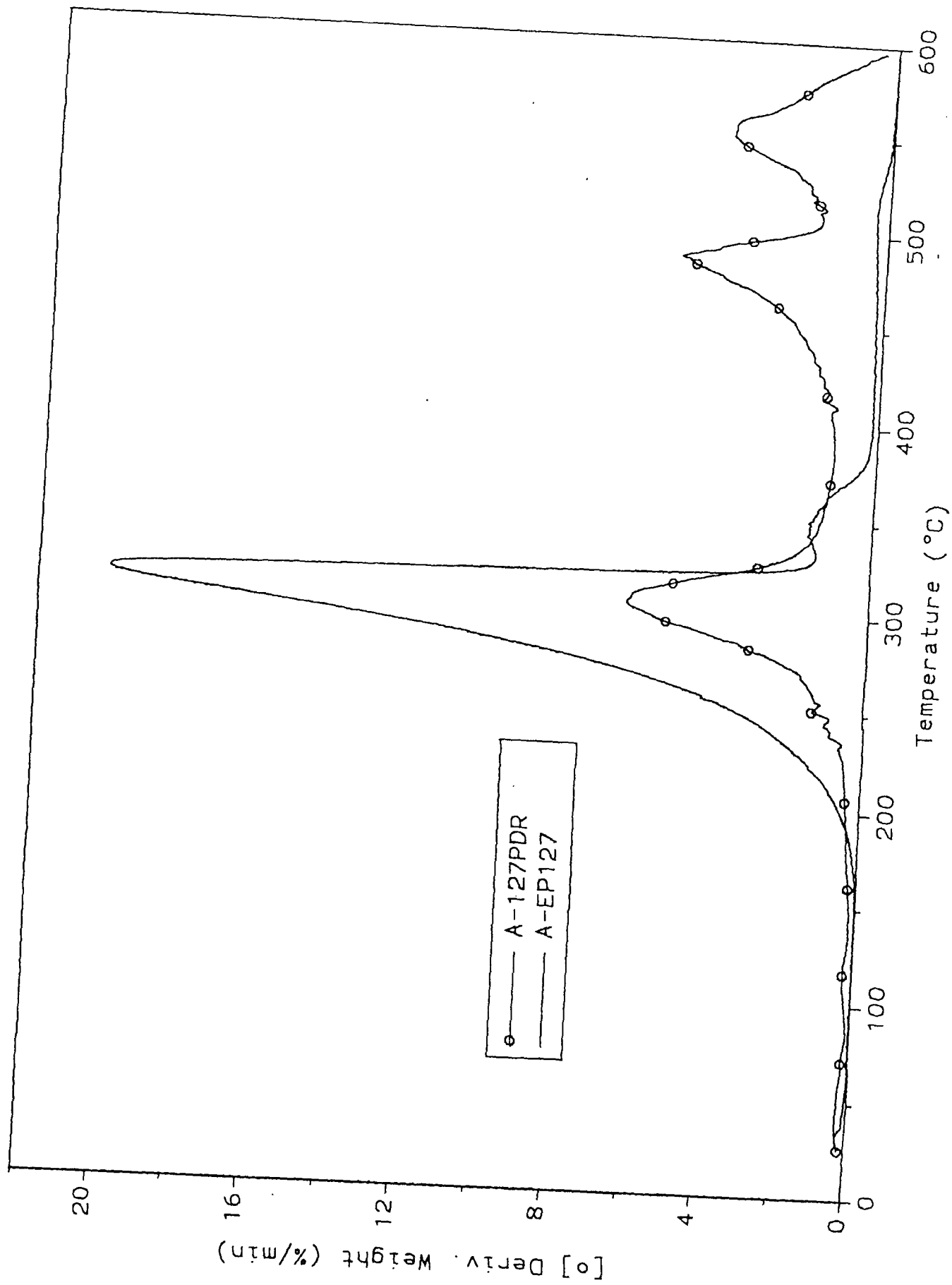


圖 23 螯合性環氧樹脂吸附金屬離子在空氣中之熱重分析圖

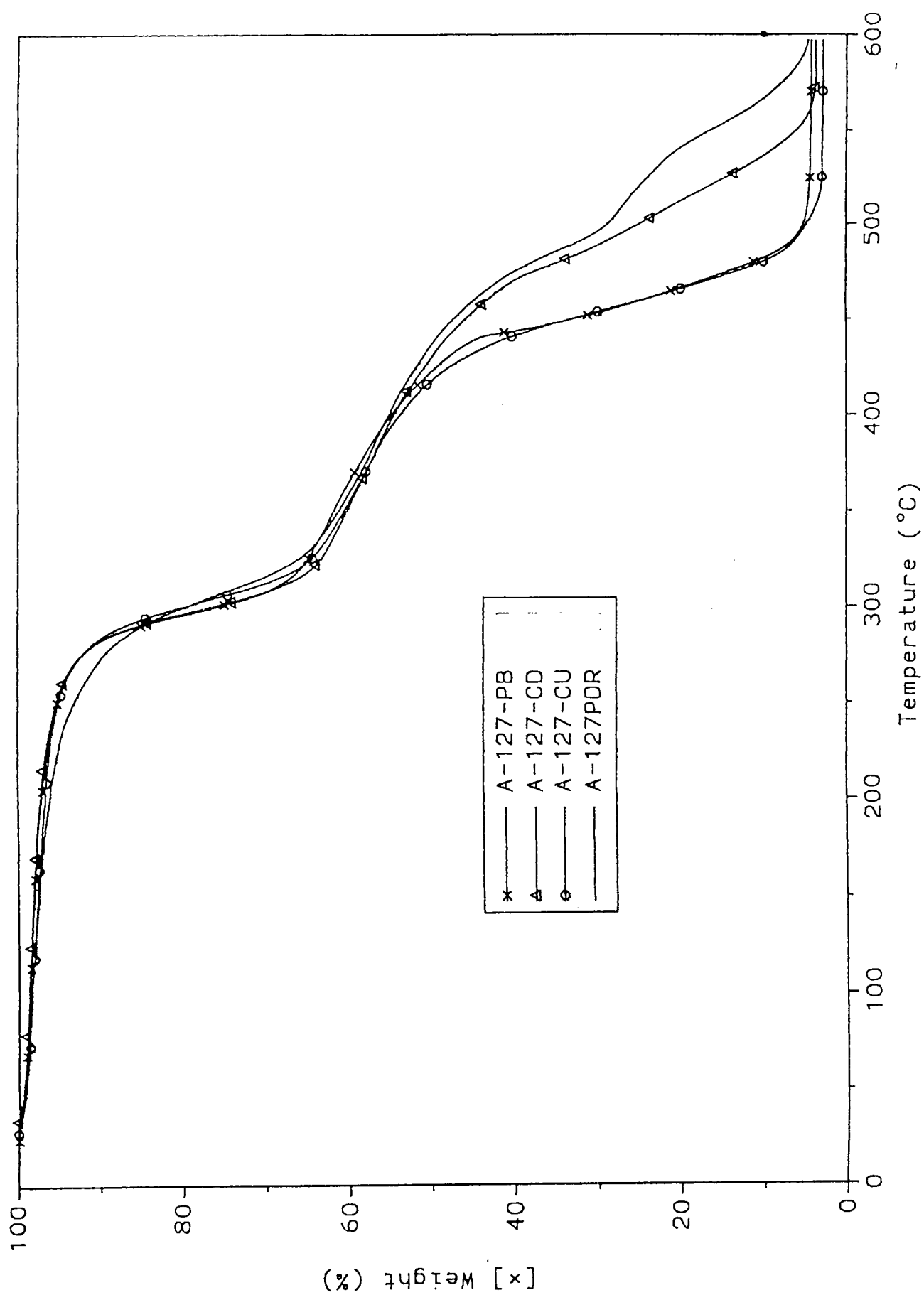


圖 24 環氧樹脂經鏈延長反應前後在空氣中之一次微分圖

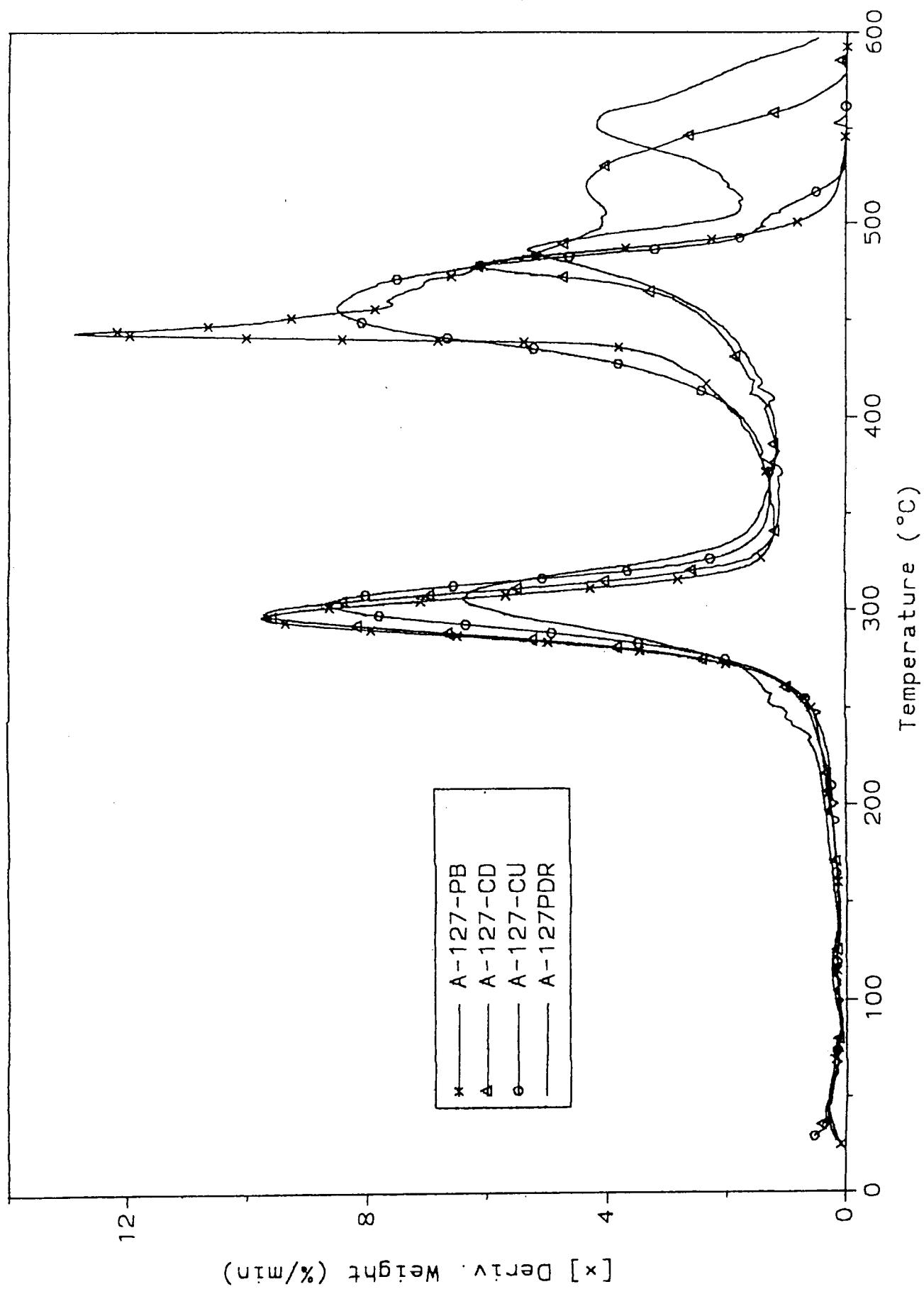


圖 25 螯合性環氧樹脂吸附金屬離子在空氣中之一次微分圖

石油暨石化產業科技學術合作

八十九年度期末報告

總計劃名稱：功能性高分子應用技術開發

Application Technology of Functional Polymer

子計劃一：具防蝕功能含磷酸混成樹脂之研製

Hybridized Resins Comprised Phosphonic Acid

Corrosion Control

計畫編號：NSC 89-CPC-7-032-001

執行期間：89年7月1日至90年6月30日

委託單位：中國石油股份有限公司

計畫主持人：陳幹男

執行單位：淡江大學

中華民國九十年七月二十六日

目 錄

計畫目標.....	3
-----------	---

研究方法及步驟.....	6
--------------	---

結論.....	24
---------	----

參考資料.....	25
-----------	----

圖 表 目 錄

Scheme I	含丙烯酸酯基之磷酸單體之製備.....	27
Scheme II	自由基硬化型環氧樹脂之製備.....	28
Scheme III	含磷酸自由基硬化型環氧樹脂(一)製備..	29
Scheme IV	含磷酸自由基硬化型環氧樹脂(二)製備..	30
Fig 1	含丙烯酸酯基磷酸單體之 FT-IR 光譜圖.....	31
Fig 2	含丙烯酸酯基磷酸單體之 ^1H -NMR 光譜圖...	32
Fig 3	含丙烯酸酯基磷酸單體之 ^{13}C -NMR 光譜圖..	33
Fig 4	純環氧樹脂 127 之 FT-IR 光譜圖.....	34
Fig 5	自由基硬化型環氧樹脂之 FT-IR 光譜圖.....	35
Fig 6	含磷酸自由基硬化型環氧樹脂(一)之 FT-IR 光譜 圖.....	36
Fig 7	含磷酸自由基硬化型環氧樹脂(二)之 FT-IR 光譜 圖.....	37
Fig 8	含磷酸自由基硬化型環氧樹脂(一)在氮氣條件 下之熱重分析圖.....	38

Fig 9 含磷酸自由基硬化型環氧樹脂(一)在氮氣條件
下之重量損失百分比對溫度一次微分之熱重分析
曲線圖.....39

Fig 10 含磷酸自由基硬化型環氧樹脂(一)在空氣條件
下之熱重分析圖.....40

Fig 11 含磷酸自由基硬化型環氧樹脂(一)在空氣條件
下之重量損失百分比對溫度一次微分之熱重分析
曲線圖.....41

Fig 12 含磷酸自由基硬化型環氧樹脂(二)在氮氣條件
下之熱重分析圖.....42

Fig 13 含磷酸自由基硬化型環氧樹脂(二)在氮氣條件
下之重量損失百分比對溫度一次微分之熱重分析
曲線圖.....43

Fig 14 含磷酸自由基硬化型環氧樹脂(二)在空氣條件
下之熱重分析圖.....44

Fig 15 含磷酸自由基硬化型環氧樹脂(二)在空氣條件
下之重量損失百分比對溫度一次微分之熱重分析

曲線圖.....	45
Table I 含磷酸自由基硬化型環氧樹脂(一)之膠含量..	46
Table II 含磷酸自由基硬化型環氧樹脂(二)之膠含量..	46
Table III 含磷酸自由基硬化型環氧樹脂(一)之吸水率 及對水損失率.....	47
Table IV 含磷酸自由基硬化型環氧樹脂(二)之吸水率 及對水損失率.....	47
Table V 含磷酸自由基硬化型環氧樹脂(一)之吸丙酮 率及對丙酮損失率.....	48
Table VI 含磷酸自由基硬化型環氧樹脂(二)之吸丙酮 率及對丙酮損失率.....	48

中文摘要：

本計劃以五氧化二磷與丙烯酸酯反應，形成含有丙烯酸酯基之磷酸單體，再以此單體與自由基硬化型環氧樹脂反應，生成含磷酸及丙烯酸酯之自由基硬化型環氧樹脂；或直接以自由基硬化型環氧樹脂與五氧化二磷反應，亦可形成含磷酸酯基之自由基硬化型環氧樹脂。此類型之環氧樹脂中之丙烯酸酯基可與具反應性之稀釋劑進行自由基架橋反應（以加熱或照紫外光硬化），形成堅固的環氧樹脂塗膜。

環氧樹脂與金屬表面的密著度極強，且硬化後，樹脂的耐候性、耐水性、耐溶劑性均佳。本計劃以自由基硬化之環氧樹脂當做底漆，沒有溶劑排放汙染的困擾，所有的配方均成為塗膜的一部份，同時在常溫下，可與金屬表面形成兼具優良密著度與防蝕雙重功能的磷酸鹽膜，是屬節省能源、又具環保經濟的新型塗料配方。此種新式環保型防蝕塗料配方，形成單液型防蝕塗料，有利防蝕施工的方便性，有兼具環保和衛生的利益。

Abstract:

The phosphonate-containing epoxy resins were prepared by two different methods: 1. It is prepared from the reaction of phosphorus pentoxide with 2-hydroxyethylmethacrylate (HEMA) and resulted in acrylphosphonic acid formation, which was reacted further with free-radical curable epoxy resins . The final resin was free-radical curable and phosphonate-containing epoxy resin . 2. A free-radical curable epoxy resin was reacted with phosphorus pentoxide and it also resulted a phosphonate-containing free-radical curable epoxy resin .

Both of those phosphonic and carboxyl groups containing epoxy resins were formulated with curing agent which was cured by free-radical cross-linking process by heating or at ambient temperature . Those curable phosphonate and carboxyl groups containing epoxy resins served as metal coating primer . Those coating material offered good adhesion promoter and corrosion control on metal surface . It served as energy saving and environmental friendly coating material .

計劃目標：

樹脂塗裝除了增加美觀外，實際的用途是使被塗裝物達到永久保固的目的，傳統塗裝用的樹脂，主要以溶劑型塗料樹脂為主，如醇酸樹脂（Alkyds）、聚丙烯酸酯（Acrylates）、不飽和聚酯（Unsaturated Polyesters）、聚月安酯（Polyurethanes）、環氧樹脂（Epoxy），或其他複合樹脂等；針對不同的塗佈對象的不同訴求，選擇不同的樹脂；而塗料的應用在底漆、中漆和面漆亦有不同的要求性質；再加上塗料的多功能性的需求，因此塗料的配方（包括填充料、添加物）均是千變萬化。

近年來由於國內外環保法規逐漸增加對溶劑排放量的限制，及由於溶劑的易燃性和經濟性的促使下，”非溶劑型塗料”的應用發展便成為世界的主要潮流。可是，應用導向的塗料需要視塗佈對象而定，在目前而言，”粉體塗料”、”水性塗料”、”紫外光硬化（自由基硬化）”塗料等，已成為塗裝的重要發展目標^(1, 2, 3)。

金屬材料，尤其鋼鐵是現在建築和工業的重要材料，如果無有效的保護，將會很快的產生氧化銹蝕的情形，使材質劣化，尤其是暴露在充足的濕氣和氧氣的條件下；若具有電解質的存在，則更加速銹蝕反應。而最有效且最省能源的保護方式，就是利用有機塗膜來保護鋼鐵的表面，藉以有效的隔絕濕氣和空氣；在塗膜中若含有磷酸鋅將有助於鐵表面

的防蝕⁽⁴⁾。

前數年，國內發生的海砂屋造成建築鋼筋銹蝕的元凶，應該是含有氯離子的海砂，因含有易潮解的電解質將會加速鋼筋的氧化腐蝕。故在塗料中添加碳酸氫鹽或碳酸鹽類的化合物作為腐蝕抑制劑⁽⁵⁾。在鑽油探勘中，所用之鑽探泥漿 (Drilling Muds)，就是利用有機磷酸鹽當做防蝕抑制劑⁽⁶⁾。

在防蝕塗裝的發展，除了防蝕塗料的材質需要具有防蝕保護的功能外，還需同時提升其密著度，並產生堅固的非導電性塗膜。有機磷酸配合油性的醇酸塗料調配成單液型防蝕塗料是一防蝕塗料新穎的構想^(7,8,9)。此種單液型防蝕塗料所使用之有機磷酸添加劑，係使用雙苯基膦酸⁽¹⁰⁾；由於膦酸與塗料樹脂之間並無化學鍵結，雖然與鐵表面在常溫產生磷酸鹽膜，形成具有防蝕功能的保護膜。苯基膦酸與塗料配方的不相容性，往往造成塗料的相分離現象。在防蝕塗料應用於水性樹脂當做主要配方，如壓克力乳液，添加磷酸鋅當做防蝕劑⁽¹¹⁾，也可能造成塗料乳液的不穩定或凝聚的現象。因此本計劃擬利用非溶劑型之環氧樹脂，製備成自由基硬化型之樹脂，同時引入含磷酸之官能基，調配成單液型防蝕塗料，利用加熱或照射紫外光的方式，使塗膜乾燥，並同時達到防蝕保護塗裝的目的。

本計劃首先以環氧樹脂與丙烯酸酯反應，再以此環氧樹脂之氫氧基與五氧化二磷反應，接著引入與氫氧基等當量的水，以形成含有磷酸酯且具有可行自由基架橋型的環氧樹

脂；或依配方之條整亦可成為紫外光硬化型環氧樹脂。

在鋼材表面以環氧樹脂為主，環氧樹脂所含之磷酸與接觸之鋼材表面可在常溫下進行磷酸鹽膜化反應，並利用具丙烯酸酯基之環氧樹脂，配合引入適當之起始劑，在常溫或加熱或照射紫外光的條件下，產生自由基硬化反應，達到快速乾燥的目的。樹脂中含有的磷酸與鋼材表面產稱磷酸鹽膜化反應，乾燥硬化後形成保護型之連續式有機高分子塗膜。樹脂中內含的磷酸與鋼材表面產生磷酸鹽膜化，如此在金屬表面便具有磷酸鹽膜，並有堅固的保護型連續式有機高分子塗膜。

另外，環氧樹脂可與其他樹脂形成均勻之混成樹脂，因此可改變樹脂之配方比例，調整混成樹脂之應用性質。混成樹脂的組成和其中環氧樹脂環氧當量的大小將影響到塗料的強度，防蝕和塗膜密著度則與樹脂中磷酸的濃度有相當的關係。因此，混成樹脂的組成、樹脂中磷酸的濃度及環氧樹脂的選擇，甚至於塗膜硬化的方式都將決定防蝕塗料底漆的功效。

本計劃是以環氧樹脂首先與丙烯酸酯反應，再以此環氧樹脂之氫氧基與五氧化二磷反應，然後以與氫氧基等當量的水加入，形成含有磷酸且具有可供自由基架橋型的環氧樹脂；或依配方調整亦可成為紫外光硬化型環氧樹脂。

研究方法及步驟

在一般鋼材的底漆，大部份是以環氧樹脂為主，因此環保型防蝕塗料之樹脂設計是以環氧樹脂為主。環氧樹脂廣泛的應用在接著、封裝、塗佈等用途，環乙樹脂的施工均以兩劑型或稱 A/B 劑，在施工之前將環氧樹脂主劑(A 劑)與硬化劑(B 劑)，依照環氧當量與硬化劑之適當比例，混合後再施工硬化。環氧樹脂之應用性質包括硬化速度取決於環氧樹脂的環氧當量、硬化劑的化學結構和反應性質及 A 劑和 B 劑之比例；尤其是控制環氧樹脂與硬化劑之正確用量往往是施工者最沒有把握的關鍵步驟，特別是施工現場的設備和人為因素無法充分的掌握。這是應用兩液型環氧樹脂時經常面臨到的困擾；另外，高環氧當量($EEW > 250$)之環氧樹脂在常溫下為固體，在施工時需要靠溶劑調成液狀才能均勻的加入硬化劑，在此類高環氧當量的環氧樹脂加工中，溶劑的使用是無法避免的，尤其是在塗料中溶劑的排放不僅是經濟的耗費，而且造成環保、安全和衛生的擔憂，因此水性樹脂或非溶劑型環氧樹脂之應用將是未來塗料的主流。

首先，將含磷酸之高分子寡聚合物或反應單體為防蝕材料之主要原料配方。由於高分子寡聚合物或反應單體在進行聚合反應後，形成具有隔離金屬表面和外界接觸的環境，阻止金屬表面極化現象的發生。這種隔離金屬表面使之免於暴露於腐蝕的環境，是主要被接受的防蝕機構。因此普遍被應用

在油漆和其他合成高分子材料。這些高分子材料需要具備與金屬表面有好的接著力，尤其更需要能夠耐潮濕的環境，抗酸鹼化學溶劑等性質，高分子材料的選擇和運用是關鍵的步驟，也是最重要的研究工作；因此選擇具有耐化學性之高架橋密度之跟分子塗膜，在最終高分子塗膜材料以化學鍵結導入磷酸根，利用磷酸根與鐵之化學反應生成磷酸鐵之化學鍵結，同時使高分子塗膜在金屬表面形成一層安定的磷酸鹽膜保護金屬表面，這是本計劃研究的方向和方法。因此本計劃以製備下列含磷酸混成樹脂為主要合成和鑑定技術。

模型反應

一、含丙烯酸酯基磷酸單體之合成：

以除水過的 2-羥基乙基甲基丙烯酸酯 (HEMA) 與五氧化二磷 (P_2O_5) 反應，當量比為 1:1，而溶劑可使用 MIBK、THF 或乙醚，接著在水浴的條件下以機械攪拌直至五氧化二磷固體完全消失，並形成均勻之黏稠液體，最後加入定量的水，將之加以水解成含丙烯酸酯基之磷酸單體 (Scheme I)。

二、自由基硬化型環氧樹脂之製備：

將選擇之環氧樹脂 127，依據環氧當量數與丙烯酸之當量比為 1:1.1 為用量，加入 1% 的三乙基氮為反應催化劑，將溫度逐漸提升至 120-140°C，丙烯酸與環氧樹脂進行開環反應，以空氣和 MEHQ 當作自由基抑制劑，並加入甲苯以控制反應溫度；反應狀況以酸價來監控，反應直至酸價達到零時停止，即形成含有丙烯酸酯基之環氧樹脂 (Scheme II)。加入自由基抑制劑並控制反應溫度，主要是為避免黏度超出估計，若黏度太大表示丙烯酸酯基之環氧樹脂已有部份行架橋反應，甚至會有膠結的現象發生。

三、含磷酸自由基硬化型環氧樹脂之製備 (一):

利用環氧樹脂 127 與含丙烯酸酯基磷酸單體反應，反應類似上述之含丙烯酸酯基之磷酸單體之合成 (Scheme III)，由含丙烯酸酯基磷酸單體上之 (-OH) 基與環氧樹脂行開環反應。反應系統中維持適量之空氣和 MEHQ 當作自由基抑制劑是必要的，其重要性如前述自由基硬化型環氧樹脂之製備是類似的。

四、含磷酸自由基硬化型環氧樹脂之製備 (二):

如上述自由基硬化型環氧樹脂之製備，利用此環氧樹

脂之氫氧基與五氧化二磷反應，反應類似上述之含丙烯酸酯基之磷酸單體之合成 (Scheme IV)。反應系統中維持適量之空氣和 MEHQ 當作自由基抑制劑是必要的，其重要性如前述自由基硬化型環氧樹脂之製備是類似的。

鑑定

FT-IR 光譜測試：

先將烘乾的溴化鉀磨碎，再以壓膜機壓成薄片，然後將合成的樣品塗抹在薄片上，並以傅立葉轉換紅外線光譜儀 (FT-IR) 測量，得到各個 IR 光譜。

若部份環氧樹脂之環氧基引入具有自由基架橋型之丙烯酸酯，使得環氧樹脂之硬化以自由基方式取代傳統之兩液型環氧樹脂。另外，又同時引入有機磷酸於環氧樹脂中，可在常溫下與接觸之鋼材表面進行磷酸鹽膜化之反應，此種同時含有有機磷酸與丙烯酸酯被引入此環氧樹脂；如此功能化之自由基硬化型環氧樹脂，可以加熱或照射紫外光等快速產生自己由基硬化的方式，使防蝕塗膜可以乾燥硬化，樹脂中內含之磷酸可與鋼材表面產生磷酸鹽膜化。

環氧樹脂的環氧當量 (Epoxy Equivalent Weight) 的大小將會影響塗料之強度，防蝕和塗膜密著度同時也將

與樹脂中膦酸的濃度有相當大的關係。因為環氧樹脂的選擇和自由基硬化的方式將只決定防蝕塗料底漆的功效；本計劃將嘗試以市售之環氧樹脂為基材當做起始原料，並引入不同濃度之膦酸。

一、含丙烯酸酯基磷酸單體之光譜鑑定：

2-羥基乙基甲基丙烯酸酯中的羥基攻擊五氧化二磷生成磷酸酯，從 FT-IR 光譜圖 (Fig 1) 中，可看出 (C=O) 吸收峰約在 1720cm^{-1} ，而約在 1635cm^{-1} 為 (C=C) 的吸收，(P=O) 及 (P-OR) 則分別約在 1300cm^{-1} 及 1172cm^{-1} 。在 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖 (Fig 2) 中，約 $\delta=1.9$ 為雙鍵上甲基之吸收峰， $\delta=4.2$ 及 5.6 左右則分別是分子內氫原子之吸收， $\delta=6.1$ 附近則為雙鍵上之氫原子之吸收峰，最後 $\delta=10$ 附近為磷上 (-OH) 基的吸收。在 $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜圖 (Fig 3) 中， 18 左右為雙鍵上甲基之碳原子的吸收， 65 附近則為 (-O-CH₂-) 之碳原子的吸收， 126 左右為 (=CH₂) 之碳原子的吸收， 135 附近為 (C=C) 雙鍵之吸收，(O=C-O) 之吸收在 167 附近。

二、自由基硬化型環氧樹脂之光譜鑑定：

由 FT-IR 光譜圖 (Fig 4) 中，在純的環氧樹脂 127

中，可看到約 910cm^{-1} 有一環氧基的吸收，而在 3500cm^{-1} 的寬大吸收峰也顯示環氧樹脂上 (-OH) 基的存在。而在與壓克力酸 (Acrylic acid) 反應後，由壓克力酸上的 (-OH) 基將環氧樹脂上的環氧基開環，所以合成後的光譜應看不到環氧基的吸收峰，此由 (Fig 5) 中可證明。

三、含磷酸自由基硬化型環氧樹脂之光譜鑑定 (一)：

(Fig 6) 為含丙烯酸酯基磷酸單體與環氧樹脂反應之 FT-IR 圖， 910cm^{-1} 附近之環氧基吸收已經消失，且 1720cm^{-1} 附近為 (C=O) 的吸收，(C=C) 的吸收是在 1635cm^{-1} 附近，(PO-C)則在 813cm^{-1} 附近有吸收，(P=O) 及 (P-OR) 分別在 1300cm^{-1} 及 1172cm^{-1} 左右。

四、含磷酸自由基硬化型環氧樹脂之光譜鑑定 (二)：

(Fig 7) 為自由基硬化型環氧樹脂與五氧化二磷反應之 FT-IR 圖， 1720cm^{-1} 附近為 (C=O) 的吸收，(C=C) 的吸收是在 1635cm^{-1} 附近，(PO-C)則在 813cm^{-1} 附近有吸收，(P=O) 及 (P-OR) 分別在 1300cm^{-1} 及 1172cm^{-1} 左右。

薄膜之製備

一、含丙烯酸酯基磷酸單體與環氧樹脂反應：

以除水過的 2-羥基乙基甲基丙烯酸酯 (HEMA) 與五氧化二磷 (P_2O_5) 反應，當量比為 1:1，並使用 THF 為溶劑，接著在水浴的條件下以機械攪拌直至五氧化二磷固體完全消失，並形成均勻之黏稠液體；接著再取不同量的環氧樹脂 127 (EEW=188)，加入少量的 THF 為溶劑，攪拌均勻後，慢慢的滴入含丙烯酸酯基磷酸單體的溶液中，持續使用機械攪拌機攪拌。利用 FT-IR 的鑑定，反應直至 910cm^{-1} 處之環氧基吸收消失時反應終止；將產物由三頸瓶中取出置於燒杯中，並滴入適量之光起始劑，用玻棒予以攪拌使之分散均勻；然後將之倒在玻璃模板上，並用紫外光照射使之硬化成膜，再放置在 50°C 烘箱中，烘乾至衡重後做物理及機械性質測試。

二、自由基硬化型環氧樹脂與五氧化二磷反應：

將選擇之環氧樹脂 127，依據環氧當量數與丙烯酸之當量比為 1:1.1 為用量，加入 1% 的三乙基氮為反應催化劑，將溫度逐漸提升至 $120\text{-}140^\circ\text{C}$ ，丙烯酸與環氧樹脂進行開環反應，以空氣和 MEHQ 當作自由基抑制劑，並加入甲苯以控制反應溫度；反應狀況以酸價來監控，

反應直至酸價達到零時停止，即形成含有丙烯酸酯基之環氧樹脂 (Scheme II)。接著便利用此環氧樹脂之氫氧基與五氧化二磷反應，溶劑仍使用 THF，反應類似上述之含丙烯酸酯基之磷酸單體之合成 (Scheme IV)。反應系統中維持適量之空氣和 MEHQ 當作自由基抑制劑是必要的，其重要性如前述自由基硬化型環氧樹脂之製備是類似的。待其反應完後，將之由三頸瓶中取出並置於燒杯中，滴入適量之光起始劑，用玻棒予以攪拌使之分散均勻；然後將之倒在玻璃模板上，並用紫外光照射使之硬化成膜，再放置在 50°C 烘箱中，烘乾至衡重後做物理及機械性質測試。

薄膜物理性質測試

(a) 固含量測試：

固含量測試為有利於往後實驗計算的進行；先將自由基硬化型及環氧樹脂 127 精稱後，放置於 50°C 的烘箱中，烘乾至恆重得到固含量之計算式：

$$\text{固含量} = (\text{烘乾後重} / \text{烘乾前重}) \times 100\%$$

(b) 熱重分析：

TGA 是一種提供樣品物質在化學資訊上的儀器，熱重分析法是在一個控制的環境下，將溫度隨著時間以線性方式上升，而將樣品之質量連續的以溫度或時間的函數記錄下來。將質量或質量百分率以時間為函數作圖成為溫度記錄或熱分解曲線。

熱重分析法最重要的應用或許是用來研究聚合物。溫度記錄圖可提供關於各種聚合物製備的分解機構的資訊。此外，每種聚合物都有特殊的分解模式，因此在某種情形下可做鑑定之用。

先將欲測試之薄膜置入 50°C 烘箱烘乾至恆重，然後將熱重天平的 sample pan 歸零，再稱薄膜約 10 毫克左右，將樣品置於 sample pan 中，放入高溫爐內進行實驗。在熱重分析中，我們所使用的淨化環境氣體系統分為兩類，一為惰性的氣體環境系統（如氮氣），另一為活性的氣體環境系統（一般如空氣）；在氮氣系統下可測知樣品的熱穩定性，而氧氣系統則可得知樣品的耐燃性。

(c) 膠含量測試：

先將所製備的薄膜置於 50°C 烘箱中，乾燥至恆重，取出後稱重得 W ，再將薄膜裁成一定規格之細

條狀後，裝入圓柱狀慮紙再置入套管內 (Thimble)，以 Soxhlet 萃取裝置，用 THF 為溶劑萃取 24 小時；萃取後薄膜連套管一起放入 50°C 烘箱中，乾燥至衡重以去除 THF；取出萃去乾燥後的薄膜稱重得 W'，以下列工式計算膠含量：

$$\text{膠含量} = (W' / W) 100\%$$

(d) 吸水率及對水損失率：

先將各比例不同之薄膜裁成邊長 5.0cm 的正方形，且膜的厚度相差不多，放入 50°C 烘箱至衡重 (W) 後，置入內裝去離子水之燒杯中，使薄膜完全浸入水中；約七天後，將膜拿起並用棉紙將表面所附著的水擦乾後稱重 (W')，再置入 50°C 烘箱中烘乾並稱重 (W'')，以下列工式計算薄膜吸水率及對水損失率：

薄膜吸水率 (WA%)

$$WA\% = [(W' - W'') / W''] 100\%$$

重量損失 (WL%)

$$WL\% = [(W - W'') / W] 100\%$$

(e) 丙酮溶液浸泡吸收率與損失率：

先將各比例不同之薄膜裁成邊長 5.0cm 的正方形，且膜的厚度相差不多，放入 50°C 烘箱至衡重 (A) 後，置入內裝丙酮溶液之燒杯中，使薄膜完全浸入丙酮中；約 24 小時後，將膜拿起並用棉紙將表面所附著的丙酮擦乾後稱重 (A')，再置入 50°C 烘箱中烘乾並稱重 (A'')，以下列工式計算薄膜吸丙酮率及對丙酮損失率：

薄膜對丙酮之吸收率 (EA%)

$$EA\% = [(E' - E'') / E''] 100\%$$

重量損失 (EL%)

$$AL\% = [(E - E'') / E] 100\%$$

熱重量分析測試

先將欲測試之薄膜置入 50°C 烘箱烘乾至恆重，然後將熱重天平的 sample pan 歸零，再精稱薄膜約 10 毫克左右，將樣品置於 sample pan 中，放入高溫爐內進行實驗。在熱重分析中，我們所使用的淨化環境氣體系統分為兩類，一為惰性的氣體環境系統（如氮氣），另一為活性的氣體環境系統（一般如空氣）；在氮氣系統下可測知樣品的熱穩定性，而空氣系統則可得知樣品的耐燃性。

（一）含丙烯酸酯基磷酸單體與環氧樹脂反應：

（1）在氮氣環境下

(Fig 8)為本系列在氮氣條件下之重量損失百分比對溫度所作之熱重分析圖。由圖中可知，其重量損失率達百分之二十時的溫度，介於 240 到 288°C 間；其中最高的為含丙烯酸酯基磷酸單體與環氧樹脂的比例為一比五的樣品；且由圖中可看出隨著環氧樹脂量的增加，重量損失慮達百分之二十的溫度也隨

之提高，這表示其熱穩定性的增加。

(Fig 9)則為本系列在氮氣條件下重量損失百分比對溫度之一次微分的熱重分析曲線圖。由此圖中也可看出最大熱裂解溫度亦隨著環氧樹脂量的增加而隨之提升。

(2) 在空氣系統下

(Fig 10)為本系列在空氣條件下重量損失百分比對溫度所作之熱重分析圖。由圖中可知，其重量損失率達百分之二十時的溫度，介於 260 到 310°C 間；其中最高的為含丙烯酸酯基磷酸單體與環氧樹脂的比例為一比五的樣品；且由圖中可看出隨著環氧樹脂量的增加，重量損失率達百分之二十的溫度也隨之提高，這表示其熱穩定性的增加。

再來就重量損失百分比對溫度一次微分的熱重分析曲線圖 (Fig 11) 來看，最大熱裂解溫度亦隨著環氧樹脂量的增加而隨之提升，這也意謂著熱穩定性的提升，且抗氧化性也增加。

(二) 自由基硬化型環氧樹脂與五氧化二磷反應：

(1) 在氮氣環境下

(Fig 12) 為本系列在氮氣條件下之重量損失百分比對溫度所作之熱重分析圖。由圖中可知，其重量損失率達百分之二十時的溫度，介於 350 到 380°C 間；其中最高的為自由基硬化型環氧樹脂與五氧化二磷的比例為五比一的樣品；且由圖中可看出隨著自由基硬化型環氧樹脂量的增加，重量損失率達百分之二十的溫度也隨之提高，這表示其熱穩定性的增加。

(Fig 13) 則為本系列在氮氣條件下重量損失百分比對溫度之一次微分的熱重分析曲線圖。由此圖中也可看出最大熱裂解溫度亦隨著環氧樹脂量的增加而隨之提升。

(2) 在空氣系統下

(Fig 14) 為本系列在空氣條件下重量損失百分比對溫度所作之熱重分析圖。由圖中可知，其重量損失率達百分之二十時的溫度，介於 360 到 375°C 間；其中最高的是自由基硬化型環氧樹脂與五氧化二磷的比例為一比一的樣品。這表示成品中，若磷含量越高的話，則其熱穩定性較佳。

再來就重量損失百分比對溫度一次微分的熱重

分析曲線圖 (Fig 15) 來看，最大熱裂解溫度亦隨著所加入的五氧化二磷量的減少而降低，這表示成品中磷含量若越高，則其抗熱氧化的效果越好。

膠含量測試

將所製備的薄膜置於 50°C 烘箱中，乾燥至衡重，取出後稱重，再將薄膜裁成一定規格之細條狀後，裝入圓柱狀慮紙再置入套管內 (Thimble)，以 Soxhlet 萃取裝置，並以 THF 為溶劑萃取 24 小時；萃取後薄膜連套管一起放入 50°C 烘箱中，乾燥至衡重以去除 THF。

膠含量的探討，可使我們瞭解交聯的程度。

(一) 含丙烯酸酯基磷酸單體與環氧樹脂反應：

本實驗所合成出的自由基硬化型環氧樹脂的膠含量為 56.68%，而含丙烯酸酯基磷酸單體與環氧樹脂反應生成之含磷自由基硬化型環氧樹脂的膠含量則有提升的現象 (Table I)。

(二) 自由基硬化型環氧樹脂與五氧化二磷反應：

結果與前系列相似，薄膜的膠含量有大幅的提升，最

高可達 86.43% (Table II)。此系列的膠含量似乎優於由含丙烯酸酯基磷酸單體與環氧樹脂反應的。

吸水性及對水損失率

將各比例不同之薄膜裁成邊長 5.0cm 的正方形，且膜的厚度相差不多，放入 50°C 烘箱至衡重後，置入內裝去離子水之燒杯中，使薄膜完全浸入水中；約七天後，將膜拿起並用棉紙將表面所附著的水擦乾後稱重，再置入 50°C 烘箱中烘乾並稱重。

吸水率的測試目的在探討親水性官能基的變化，並由損失率的變化來討論架橋程度。

(一) 含丙烯酸酯基磷酸單體與環氧樹脂反應：

由 (Table III) 中可看出，吸水率逐漸降低，這是因為薄膜親水性的降低，造成水分子不易進入薄膜中。而在對水損失率方面，則逐漸的提高，這可能是被吸入的水分子因緻密的網狀結構而被嵌在其中。

(二) 自由基硬化型環氧樹脂與五氧化二磷反應：

(Table IV) 為自由基硬化型環氧樹脂與五氧化二磷依

不同比例反應所成的薄膜的吸水率及對水損失率。與前系列不同的是，吸水率有提升的趨勢，但最大值比前系列低；而損失率方面的起幅並不明顯，且值也都比前系列來的小；這可能是因較少的分子間和分子內氫鍵的產生，故水分子不易殘存其中，故整個系列上會有較低的吸水率及對水損失率，且起幅上亦會偏小。

丙酮吸收率與對丙酮損失率

將各比例不同之薄膜裁成邊長 5.0cm 的正方形，且膜的厚度相差不多，放入 50°C 烘箱至衡重後，置入內裝丙酮溶液之燒杯中，使薄膜完全浸入丙酮中；約 24 小時後，將膜拿起並用棉紙將表面所附著的丙酮擦乾後稱重，再置入 50°C 烘箱中烘乾並稱重。

(一) 含丙烯酸酯基磷酸單體與環氧樹脂反應：

(Table V) 為含丙烯酸酯基磷酸單體與環氧樹脂反應所成的薄膜的吸丙酮率及對丙酮損失率。由表中可知，吸收率逐漸的提高，而損失率則反之。這表示其網狀結構在抗溶劑性方面有不錯的效果。

(二) 自由基硬化型環氧樹脂與五氧化二磷反應：

(Table VI)是自由基硬化型環氧樹脂與五氧化二磷反應所製成的薄膜的吸丙酮率及對丙酮損失率。由表中看出，無論吸收率或損失率起幅均不大，且值都比對應比例之前系列的來得小，可見其不僅在抗溶劑性方面比前系列好之外，其網狀結構也較前系列更為緻密。